

AS
222
R63
SER. 5
V. 22
PT. 2
1913
PER

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1913.

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo).

Matematica. — Sui sistemi coniugati permanenti nelle deformate delle quadriche. Nota del Socio LUIGI BIANCHI ⁽¹⁾.

1. È noto che per qualunque superficie S applicabile sopra una quadrica Q il sistema coniugato permanente (u, v) (sistema coniugato comune alla superficie S ed alla quadrica Q) traccia sopra S un sistema *isotermoconiugato*. Questa importante proprietà risultò la prima volta dalle ricerche di Darboux (1899), che posero in relazione le deformate S delle quadriche colle superficie isoterme (speciali) Σ . Essa segue dal fatto che ai sistemi ortogonali della superficie isoterma Σ corrispondono sopra S i sistemi coniugati, in particolare al sistema (isotermo) delle linee di curvatura di Σ il sistema coniugato permanente di S .

Dimostro in questa Nota che ai sistemi coniugati permanenti sulle deformate delle quadriche, appartiene un'altra singolare proprietà espressa dal teorema seguente:

A) *Sopra ogni deformata S di una quadrica Q le tangenti alle linee $v = \text{cost}$, o alle linee $u = \text{cost}$, del sistema coniugato permanente (u, v) , formano una congruenza rettilinea della specie W .*

Possiamo anche esprimere questa proprietà sotto la forma equivalente:

A') *Ogni superficie S applicabile sopra una quadrica Q ammette (come superficie flessibile ed inestendibile) due deformazioni infinitesime*

(¹) Pervenuta all'Accademia il 2 luglio 1913.

nelle quali i singoli punti si spostano secondo le binormali delle rispettive curve (v) o (u) del sistema coniugato permanente.

Se la quadrica Q è la sfera, reale od immaginaria, le superficie applicabili sopra Q sono quelle a curvatura costante, positiva o negativa, ed il sistema coniugato permanente è quello delle linee di curvatura. Come caso particolare del teorema A), si ha dunque l'altro:

In ogni superficie a curvatura costante le tangenti alle linee di curvatura dell'uno o dell'altro sistema formano una congruenza W , o sotto la forma A'):

Ogni superficie a curvatura costante ammette due deformazioni infinitesime nelle quali i punti si spostano secondo le binormali delle linee di curvatura dell'uno o dell'altro sistema.

2. Per dimostrare il teorema A) mi servirò delle formole relative ai sistemi coniugati permanenti sulle deformate delle quadriche stabilite al Cap. VI, vol. III delle mie *Lezioni*, e per brevità mi riferirò ad uno solo dei casi ivi considerati, per es. a quello di una quadrica reale Q a punti ellittici.

Riferita la quadrica Q ad un qualunque suo sistema isoterma-coniugato (α, β) , pei simboli $\left\{ \begin{smallmatrix} i k \\ l \end{smallmatrix} \right\}$ di Christoffel relativi al ds^2 di Q in coordinate (α, β) valgono le formole (8), pag. 249 (loc. cit.):

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{smallmatrix} 11 \\ 1 \end{smallmatrix} \right\} = 2 \frac{\partial \log L}{\partial \alpha} + \frac{1}{2} \frac{\partial \log H}{\partial \alpha}, \quad \left\{ \begin{smallmatrix} 12 \\ 1 \end{smallmatrix} \right\} = \frac{\partial \log L}{\partial \beta}, \quad \left\{ \begin{smallmatrix} 22 \\ 1 \end{smallmatrix} \right\} = \frac{1}{2} \frac{\partial \log H}{\partial \alpha} \\ \left\{ \begin{smallmatrix} 11 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\} = \frac{1}{2} \frac{\partial \log H}{\partial \beta}, \quad \left\{ \begin{smallmatrix} 12 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\} = \frac{\partial \log L}{\partial \alpha}, \quad \left\{ \begin{smallmatrix} 22 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\} = 2 \frac{\partial \log L}{\partial \beta} + \frac{1}{2} \frac{\partial \log H}{\partial \beta}, \end{array} \right.$$

dove L, H sono convenienti funzioni di α, β .

Sia ora S una qualunque deformata di Q ed (u, v) il loro sistema coniugato comune. Indicando con $\left\{ \begin{smallmatrix} i k \\ l \end{smallmatrix} \right\}$ i valori dei simboli di Christoffel calcolati per il ds^2 comune in coordinate (u, v) , le formole (14), (14*), pag. 251 (log. cit.) ci danno intanto

$$\overline{\left\{ \begin{smallmatrix} 12 \\ 1 \end{smallmatrix} \right\}} = \frac{\partial}{\partial v} \log(L\lambda) \quad , \quad \overline{\left\{ \begin{smallmatrix} 12 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\}} = \frac{\partial}{\partial u} \log(L\mu) .$$

In modo affatto simile, servendosi ancora delle equazioni del 2° ordine di Christoffel per l'equivalenza dei due ds^2 in coordinate (α, β) ed (u, v) ,

si trovano i valori degli altri simboli, che scriviamo nel quadro seguente:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{\left\{ \begin{array}{c} 11 \\ 1 \end{array} \right\}} = \frac{\partial}{\partial u} \log (L^2 \sqrt{H} \cdot \lambda) , \quad \overline{\left\{ \begin{array}{c} 12 \\ 1 \end{array} \right\}} = \frac{\partial}{\partial v} \log (L\lambda) , \\ \overline{\left\{ \begin{array}{c} 22 \\ 1 \end{array} \right\}} = \frac{\partial}{\partial u} \log \left(\frac{\sqrt{H}}{\lambda} \right) , \\ \overline{\left\{ \begin{array}{c} 11 \\ 2 \end{array} \right\}} = \frac{\partial}{\partial v} \log \left(\frac{\sqrt{H}}{\mu} \right) , \quad \overline{\left\{ \begin{array}{c} 12 \\ 2 \end{array} \right\}} = \frac{\partial}{\partial u} \log (L\mu) , \\ \overline{\left\{ \begin{array}{c} 22 \\ 2 \end{array} \right\}} = \frac{\partial}{\partial v} \log (L^2 \sqrt{H} \cdot \mu) . \end{array} \right.$$

Dal calcolo eseguito al § 74 (loc. cit.) risulta che le tangenti alle linee $v = \text{cost}$ formeranno una *congruenza* W , se è soddisfatta la condizione ivi scritta sotto la (19). pag. 219. Ma, il sistema (u, v) essendo qui isoterma-coniugato, si ha $D = D''$, e la citata formola diventa

$$(a) \quad \frac{\partial}{\partial v} \left[\overline{\left\{ \begin{array}{c} 11 \\ 1 \end{array} \right\}} - \overline{\left\{ \begin{array}{c} 12 \\ 2 \end{array} \right\}} \right] = \frac{\partial}{\partial u} \left[\overline{\left\{ \begin{array}{c} 12 \\ 1 \end{array} \right\}} + \overline{\left\{ \begin{array}{c} 11 \\ 2 \end{array} \right\}} \right] ;$$

ora questa condizione è effettivamente soddisfatta per le (2). Così pure sussiste l'altra

$$(b) \quad \frac{\partial}{\partial u} \left[\overline{\left\{ \begin{array}{c} 22 \\ 2 \end{array} \right\}} - \overline{\left\{ \begin{array}{c} 12 \\ 1 \end{array} \right\}} \right] = \frac{\partial}{\partial v} \left[\overline{\left\{ \begin{array}{c} 12 \\ 2 \end{array} \right\}} + \overline{\left\{ \begin{array}{c} 22 \\ 1 \end{array} \right\}} \right] ,$$

la quale esprime che le tangenti alle $u = \text{cost}$ formano una congruenza W .

Il nostro teorema A) è così dimostrato ⁽¹⁾.

3. Sia S una deformata della quadrica Q ed (u, v) il suo sistema coniugato permanente. Se tiriamo le tangenti, per es. alle linee $v = \text{cost}$, queste formano, per quanto si è visto, una congruenza W di cui S è la prima falda focale. Se indichiamo con \bar{S} la seconda falda, e riguardiamo come punti corrispondenti sopra S, \bar{S} i due fuochi di un medesimo raggio, questa corrispondenza conserva i sistemi coniugati (le linee asintotiche).

⁽¹⁾ Si può ancora osservare che le relazioni caratteristiche (a), (b) del testo sono pure soddisfatte dai simboli (1) di Christoffel relativi alla quadrica Q , riferita ad un qualunque sistema isoterma-coniugato (α, β) . Così le tangenti alle linee di un sistema isoterma-coniugato di Q formano una congruenza W ; e viceversa:

Tutte le congruenze W aventi per una falda focale la quadrica Q si ottengono tirando le tangenti alle linee di (qualunque) sistema isoterma-coniugato sopra Q .

Siccome di qualunque quadrica sono noti tutti i sistemi isoterma-coniugati, così il problema delle deformazioni infinitesime per una quadrica si risolve per quadrature (Cfr. *Lezioni*, vol. II, § 232).

Supponiamo ora di applicare alla S una qualunque delle ∞^2 trasformazioni B_k per congruenze W , che la cangi in un'altra deformata S_1 della medesima quadrica Q . Si sa che sulle due falde focali (S, S_1) della congruenza, formata dalle congiungenti i punti corrispondenti di S, S_1 , si corrispondono i sistemi coniugati, ed in particolare al sistema coniugato permanente (u, v) sopra S corrisponde il sistema analogo (u, v) sopra S_1 (vedi vol. III, § 34). Ne segue che le tangenti alle linee $v = \text{cost}$ sopra S_1 formano, alla loro volta, una nuova congruenza W , la cui seconda falda, che indicheremo con \bar{S}_1 , dipende da S_1 come \bar{S} da S . Ora fra i punti \bar{M}, \bar{M}_1 di \bar{S}, \bar{S}_1 viene, dalla costruzione stessa, stabilita una corrispondenza che conserva i sistemi coniugati, e noi vogliamo dimostrare che sussiste ulteriormente il teorema:

B) *Le due seconde falde \bar{S}, \bar{S}_1 sono nuovamente le due falde focali della congruenza rettilinea W formata dalle congiungenti i loro punti corrispondenti.*

In altri termini, le quattro superficie

$$(S, S_1, \bar{S}_1, \bar{S})$$

formano una quaderna del generale teorema di permutabilità dimostrato al § 248, vol. II delle *Lezioni*.

Proveremo il teorema B) dimostrando che la congiungente $\bar{M} \bar{M}_1$ giace nel piano tangente in \bar{M} alla \bar{S} ; come pure nel piano tangente in \bar{M}_1 alla \bar{S}_1 . Ma, a causa della simmetria nella costruzione, basterà verificare la prima cosa.

Qui ci limiteremo a stabilire la proprietà enunciata quando la quadrica Q è un paraboloide, ovvero una sfera immaginaria, poichè in questi casi possediamo già sviluppate le necessarie formole per le trasformazioni B_k riferite ai sistemi coniugati permanenti. Per il caso delle altre quadriche a centro converrebbe dedurle col metodo tenuto dal Calapso nelle sue recenti ed interessanti ricerche ⁽¹⁾.

4. Riferiamoci per es. al caso delle deformate S del paraboloide ellittico ed alle formole sviluppate per le loro trasformazioni nella mia Memoria del tomo XII (1906) degli *Annali*, che qui citerò con (M).

⁽¹⁾ *Intorno alle superficie applicabili sulle quadriche ed alle loro trasformazioni.* *Annali di matematica*, tomo XIX (1912). In questa Memoria il Calapso ha attuato lo studio delle trasformazioni B_k come trasformazioni intrinseche dei sistemi coniugati permanenti, nel senso indicato al § 79, vol. III delle *Lezioni*. Un risultato principale di queste ricerche è la risoluzione delle trasformazioni date da Guichard nei loro elementi, che sono in effetto le trasformazioni B_k , combinate fra loro e colla così detta trasformazione H. Particolarmente notevole in questi studi del Calapso è l'ufficio che viene a compiere la trasformazione singolare B_∞ , corrispondente al circolo immaginario all'infinito come conica focale.

La superficie S , riferita al suo sistema coniugato permanente (u, v) , sia definita dalle formole § 5 (M), e la sua trasformata S_1 da quelle al § 14, in particolare dalle (50) loc. cit.:

$$S_1) \quad x_1 = x - \frac{1}{k} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\mu_1}{\mu} \frac{\partial x}{\partial v} \right).$$

Per le seconde falde focali \bar{S}, \bar{S}_1 delle congruenze formate dalle tangenti alle linee $v = \text{cost}$ sulle S, S_1 , avremo (cfr. vol. III, pag. 218)

$$\left. \begin{array}{l} \bar{S}) \\ \bar{S}_1) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \bar{x} = x + l \frac{\partial x}{\partial u} \\ \bar{x}_1 = x_1 + l_1 \frac{\partial x_1}{\partial u} \end{array},$$

dove i valori di l, l_1 saranno dati da

$$\frac{1}{l} = - \left\{ \begin{array}{c} (12) \\ 2 \end{array} \right\}, \quad \frac{1}{l_1} = - \left\{ \begin{array}{c} (12) \\ 2 \end{array} \right\}_1,$$

e quindi, per le formole (47), § 13 (M)

$$l = - \frac{\mu}{\frac{\partial \mu}{\partial u}}, \quad l_1 = - \frac{\mu_1}{\frac{\partial \mu_1}{\partial u}}.$$

Conseguentemente avremo

$$\bar{x}_1 - \bar{x} = - \frac{1}{k} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\mu_1}{\mu} \frac{\partial x}{\partial v} \right) + \frac{\mu}{\frac{\partial \mu}{\partial u}} \frac{\partial x}{\partial u} - \frac{\mu_1}{\frac{\partial \mu_1}{\partial u}} \frac{\partial x_1}{\partial u},$$

formola che scriviamo anche

$$(8) \quad \bar{x}_1 - \bar{x} = a \frac{\partial x}{\partial u} + b \frac{\partial x}{\partial v} + cX.$$

I valori dei coefficienti a, b, c si trovano subito ricorrendo alle (51), § 14 (M):

$$\frac{\partial x_1}{\partial u} = L \frac{\partial x}{\partial u} + M \frac{\partial x}{\partial v} - \frac{1/\sqrt{pq}}{k\sqrt{H}} \mu \lambda_1 \cdot X;$$

in particolare abbiamo

$$\begin{aligned} b &= - \frac{\mu_1}{k\mu} - \frac{\mu_1}{\frac{\partial \mu_1}{\partial u}} M \\ c &= \frac{1/\sqrt{pq}}{k\sqrt{H}} \mu \lambda_1 \cdot \frac{\mu_1}{\frac{\partial \mu_1}{\partial u}}. \end{aligned}$$

Sostituendo per M il suo effettivo valore dato nelle (49*), § 14 (M), risulta così:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} b &= -\frac{\mu_1}{k\mu} - \frac{\mu_1}{\frac{\partial \mu_1}{\partial u}} \frac{\lambda_1}{k\mu} \left[A - \frac{p\beta \sin \omega + q\alpha \cos \omega}{H} \lambda \right] \\ c &= \frac{\sqrt{pq}}{k\sqrt{H}} \mu \lambda_1 \cdot \frac{\mu_1}{\frac{\partial \mu_1}{\partial u}} \end{aligned} \right.$$

D'altra parte, derivando rapporto ad u, v le formole

$$\bar{x} = x + l \frac{\partial x}{\partial u},$$

risulta (cfr. vol. III, pag. 218):

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \bar{x}}{\partial u} &= R \frac{\partial x}{\partial u} + S \frac{\partial x}{\partial v} + D l X \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial v} &= T \frac{\partial x}{\partial u}, \end{aligned} \right.$$

dove basterà conoscere il valore del coefficiente S dato dalla formola (ibid.)

$$(6) \quad S = \left\{ \begin{matrix} \overline{11} \\ 2 \end{matrix} \right\} l.$$

Dobbiamo ora verificare (n. 3) che la congiungente $\bar{M} \bar{M}_1$ giace nel piano tangente in \bar{M} alla \bar{S} , cioè che si annulla il determinante

$$\begin{vmatrix} \bar{x}_1 - \bar{x} & , & \bar{y}_1 - \bar{y} & , & \bar{z}_1 - \bar{z} \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial u} & , & \frac{\partial \bar{y}}{\partial u} & , & \frac{\partial \bar{z}}{\partial u} \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial v} & , & \frac{\partial \bar{y}}{\partial v} & , & \frac{\partial \bar{z}}{\partial v} \end{vmatrix}.$$

A causa delle (3), (5), ciò equivale all'annullarsi del determinante

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ R & S & D l \\ T & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

cioè alla condizione

$$cS - bDl = 0,$$

ovvero per la (6)

$$(7) \quad \overline{\left\{ \begin{smallmatrix} 11 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\}} c - D l = 0.$$

Ricordando che si ha (M, § 5 e § 13)

$$D = \frac{\sqrt{pq}}{\sqrt{H}} \lambda_{\mu}$$

$$\overline{\left\{ \begin{smallmatrix} 11 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\}} = - \frac{\partial \omega}{\partial u} \frac{\lambda}{\mu} + \frac{p\beta \sin \omega + q\alpha \cos \omega}{H} \frac{\lambda^2}{\mu},$$

e sostituendo nella (7) questi valori ed i valori (4) per b, c , resta da verificare la formola

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial u} + \left(A - \frac{\partial \omega}{\partial u} \right) \lambda_1 = 0.$$

Ora si ha (M, § 5)

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial u} = \lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial v},$$

talchè la precedente si riduce all'altra

$$\frac{\partial \omega}{\partial u} - \frac{\partial \theta}{\partial v} = A,$$

e combina precisamente con la formola di trasformazione (27) (M, § 8), avendo A il valore (28).

Così, per il caso delle deformate dei paraboloidi, il teorema B) è dimostrato.

5. Veniamo da ultimo al caso di due superficie pseudosferiche S, S_1 (di raggio $R=1$), trasformate l'una dell'altra per una trasformazione B_{σ} di Bäcklund, secondo le formole al § 373 segg. del vol. II delle *Lezioni*. Supponiamo che S_1 sia data dalle formole

$$x_1 = x + \cos \sigma (\cos \theta_1 X_1 + \sin \theta_1 X_2),$$

dove θ_1 è legata a θ dalle formole di trasformazione di Bäcklund

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \theta_1}{\partial u} + \frac{\partial \theta}{\partial v} = \frac{\cos \theta \sin \theta_1 + \sin \sigma \sin \theta \cos \theta_1}{\cos \sigma} \\ \frac{\partial \theta_1}{\partial v} + \frac{\partial \theta}{\partial u} = - \frac{\sin \theta \cos \theta_1 + \sin \sigma \cos \theta \sin \theta_1}{\cos \sigma} \end{array} \right.$$

Se tiriamo le tangenti alle linee di curvatura $v = \text{cost}$ della S , la seconda falda focale \bar{S} della congruenza rettilinea W così formata è data dalle formole

$$\bar{x} = x - \frac{\sin \theta}{\frac{\partial \theta}{\partial u}} X_1.$$

I coseni di direzione $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$ della normale alla \bar{S} sono proporzionali al binomio

$$\sin \theta X_2 + \frac{\partial \theta}{\partial v} X_3$$

e ai due analoghi, sicchè possiamo scrivere

$$(9) \quad \bar{X} \equiv \sin \theta X_2 + \frac{\partial \theta}{\partial v} X_3.$$

Medesimamente, se costruiamo la congruenza delle tangenti alle linee di curvatura $v = \text{cost}$ sulla S_1 , per la sua seconda falda \bar{S}_1 avremo

$$\bar{x}_1 = x_1 - \frac{\sin \theta_1}{\frac{\partial \theta_1}{\partial u}} X_1^{(1)},$$

dove il valore di $X_1^{(1)}$ è dato da

$$(10) \quad X_1^{(1)} = (\cos \theta \cos \theta_1 - \sin \sigma \sin \theta \sin \theta_1) X_1 + \\ + (\cos \theta \sin \theta_1 + \sin \sigma \sin \theta \cos \theta_1) X_2 - \cos \sigma \sin \theta X_3.$$

Da queste formole deduciamo

$$(11) \quad \bar{x}_1 - \bar{x} = \cos \sigma (\cos \theta_1 X_1 + \sin \theta_1 X_2) + \frac{\sin \theta}{\frac{\partial \theta}{\partial u}} X_1 - \frac{\sin \theta_1}{\frac{\partial \theta_1}{\partial u}} X_1^{(1)},$$

e verifichiamo che si ha identicamente

$$(12) \quad \Sigma \bar{X} (\bar{x}_1 - \bar{x}) = 0,$$

ciò che proverà il teorema B) n. 3 per questo caso.

Ora dalle (9), (10) segue

$$\Sigma \bar{X} X_1 = 0, \quad \Sigma \bar{X} X_2 = \sin \theta,$$

$$\Sigma \bar{X} X_1^{(1)} = \sin \theta (\cos \theta \sin \theta_1 + \sin \sigma \sin \theta \cos \theta_1) - \cos \sigma \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial v},$$

e per le (11) la (12) si converte nell'altra

$$\cos \sigma \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial u} + \frac{\partial \theta}{\partial v} \right) = \cos \theta \sin \theta_1 + \sin \sigma \sin \theta \cos \theta_1,$$

la quale coincide appunto con la prima delle formole (8) per la trasformazione di Bäcklund.

Matematica. — *Sul teorema di Hadamard.* Nota della dottoressa ANGELA MARIA MOLINARI, presentata dal Corrisp. G. CASTELNUOVO ⁽¹⁾.

Se gli elementi del determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

sono reali e soddisfano alla disuguaglianza

$$(1) \quad |a_{ij}| \leq M,$$

allora sarà

$$|\Delta| \leq M^n \sqrt{n^n}.$$

Ci proponiamo di mostrare un'interpretazione geometrica di questo teorema, interpretazione che vale anche come mezzo, assai conciso, di dimostrazione.

Intanto osserviamo che la condizione $|a_{ij}| \leq M$ non offre alcuna maggior generalità dell'altra $|a_{ij}| \leq 1$, perchè è sempre possibile di scrivere $\Delta = M^n \delta$, ove gli elementi di δ sono ≤ 1 ; poniamo dunque $M = 1$.

Consideriamo l'analogo del determinante Δ , per il terzo ordine; esso è

$$(2) \quad \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1 & z_2 & z_3 \end{vmatrix}$$

e rappresenta il sestuplo del volume del tetraedro di vertici (x_1, y_1, z_1) , (x_2, y_2, z_2) , (x_3, y_3, z_3) , $(0, 0, 0)$.

Risulta di qui, ed è noto, che il determinante (2) è invariante rispetto a qualsiasi trasformazione ortogonale; facciamo dunque passare l'asse x pel

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 1° luglio 1913.

punto (x_1, y_1, z_1) , ed il piano (x, y) per (x_2, y_2, z_2) ; avremo allora:

$$(3) \quad \begin{vmatrix} \xi_1 & \xi_2 & \xi_3 \\ 0 & \eta_2 & \eta_3 \\ 0 & 0 & \zeta_3 \end{vmatrix} \equiv \xi_1 \eta_2 \zeta_3,$$

dove $(\xi_1, 0, 0)$, $(\xi_2, \eta_2, 0)$, (ξ_3, η_3, ζ_3) sono le coordinate dei punti rispetto ai nuovi assi.

Ora, se tutti gli elementi del determinante (2) hanno modulo ≤ 1 , gli elementi del determinante (3) sono in valore assoluto $\leq \sqrt[3]{3}$, quindi è evidente la ragione per cui (3) vale meno di $\sqrt[3]{3^3}$.

Il teorema di Hadamard risulta dunque, per $n = 3$, in base a semplici considerazioni geometriche.

Ma il risultato ottenuto si estende, senza alcuna difficoltà, anche al caso generale, cioè per n dimensioni.

Consideriamo perciò il determinante Δ , e assoggettiamolo ad una trasformazione ortogonale in modo da far passare l'asse x pel punto $(a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1n})$, il piano (x, y) per $(a_{21}, a_{22}, \dots, a_{2n})$, e così via finchè l'iperpiano (x, y, \dots, t) passi per $(a_{n-11}, a_{n-12}, \dots, a_{n-1n})$. Allora Δ assumerà la forma

$$(4) \quad \Delta \equiv \begin{vmatrix} A_{11} & A_{21} & \dots & A_{n-11} & A_{n1} \\ 0 & A_{22} & \dots & A_{n-12} & A_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & A_{n-1n-1} & A_{nn-1} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & A_{nn} \end{vmatrix} \equiv A_{11}A_{22}A_{33} \dots A_{nn},$$

dove $(A_{11}, 0, 0, \dots, 0), \dots, (A_{n1}, A_{n2}, \dots, A_{nn})$ sono le nuove coordinate.

Ma, se tutti gli elementi $|a_{ij}|$ sono, per ipotesi, ≤ 1 , gli elementi del determinante (4) hanno modulo $\leq \sqrt[n]{n}$, rappresentando le proiezioni, sugli assi, delle distanze dei punti dall'origine; dunque è valida l'ineguaglianza

$$|\Delta| \leq \sqrt[n]{n^n}$$

che esprime il teorema di Hadamard per n qualunque.

Matematica. — *Sui sistemi di equazioni integrali di prima specie.* Nota del dott. LUCIO SILLA, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA (¹).

Lo studio delle *deformazioni fondamentali* di un mezzo elastico isotropo mi ha condotto a risolvere un certo sistema di equazioni integrali di prima specie (²) ed a cercare di ridurre nella forma più conveniente la soluzione del sistema stesso.

Ora i teoremi trovati dallo Schmidt (³), dal Picard (⁴) e dal Lauricella (⁵) sull'equazione integrale di prima specie, non che un recente teorema del Weyl, che è stato già da me applicato in una quistione di fisica-matematica (⁶), permettono di esprimere in modo assai semplice la soluzione di un sistema di equazioni integrali di prima specie, lineari ed a limiti costanti.

Sembrandomi che il risultato della mia ricerca possa offrire un sufficiente interesse, indipendentemente dalla questione meccanica che l'ha provocata, mi sono deciso ad esporlo nella presente Nota, convinto che esso potrà trovare utili applicazioni anche in altri campi della fisica-matematica.

* * *

1. Sia l'equazione integrale di prima specie

$$(1) \quad g(s) = \int_0^1 K(s, t) h(t) dt,$$

dove con $g(s)$ e $K(s, t)$ indichiamo due funzioni *date*, e con $h(t)$ una funzione *incognita*.

Relativamente a queste funzioni supporremo soddisfatte le condizioni seguenti: $g(s)$ sia continua; $K(s, t)$ sia *sommabile* insieme con il suo quadrato nel campo ($0 \leq s \leq 1$, $0 \leq t \leq 1$); infine si cerca una soluzione $h(t)$

(¹) Pervenuta all'Accademia il 18 giugno 1913.

(²) Cfr. Silla, *Sull'equilibrio dei corpi elastici isotropi* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXII, ser. 5^a, 1913, pp. 12-18 e 216-222).

(³) E. Schmidt, *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen* (Mathematische Annalen, Bd. 63, 1907, pp. 433-476).

(⁴) E. Picard, *Sur un théorème général relatif 'aux équations intégrales de première espèce...* (Rendic. del Circolo matem. di Palermo, tom. XXIX, 1910, pp. 79-97).

(⁵) G. Lauricella, *Sull'equazione integrale di 1^a specie* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XVIII, ser. 5^a, 1909, pp. 71-75); e *Sulla risoluzione dell'equazione integrale di 1^a specie* (Ibid., vol. XX, ser. 5^a, 1911, pp. 528-536).

(⁶) Nella Nota *Sulla propagazione del calore* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XXI, ser. 5^a, 1912, pp. 441-447).

della (1) che sia sommabile insieme con il suo quadrato nell'intervallo $0 \leq t \leq 1$.

Indichiamo, a norma della teoria dello Schmidt, con

$$\varphi_1(s), \psi_1(s); \varphi_2(s), \psi_2(s); \dots$$

la serie finita o infinita delle coppie di *autofunzioni del nucleo* $K(s, t)$, e con

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots$$

la serie dei corrispondenti *autovalori* (costanti) i quali, nel caso che siano in numero infinito, ammettono l'unico punto limite $\lambda \equiv \infty$. Come è noto, sussistono le equazioni *coniugate*:

$$(2) \quad \begin{cases} \varphi_i(s) = \lambda_i \int_0^1 K(s, t) \psi_i(t) dt, \\ \psi_i(s) = \lambda_i \int_0^1 K(t, s) \varphi_i(t) dt. \end{cases}$$

Se il nucleo $K(s, t)$ è simmetrico negli argomenti s e t , vi è l'unica serie $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$ di autofunzioni e le (2) si riducono all'equazione

$$\varphi_i(s) = \lambda_i \int_0^1 K(s, t) \varphi_i(t) dt.$$

2. Se $p(t)$ è una funzione integrabile nell'intervallo $(0, 1)$ e tale che

$$(3) \quad \int_0^1 K(s, t) p(t) dt = 0,$$

sussisteranno le equazioni

$$(4) \quad \int_0^1 p(t) \psi_i(t) dt = 0, \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

e inversamente.

Se l'equazione (3) è soddisfatta soltanto da $p(t)$ identicamente zero, diremo, con la terminologia dell'Hilbert, che il nucleo $K(s, t)$ è *chiuso*. In tal caso anche le (4) saranno soddisfatte da $p(t)$ identicamente zero: vale a dire *la successione della ψ_i è chiusa*, e viceversa.

3. Rappresentiamo con a_i i *coefficienti di Fourier* relativi alla funzione $g(s)$ ed alla successione $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$; si abbia cioè:

$$a_i = \int_0^1 g(s) \varphi_i(s) ds. \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

a) Se il nucleo è chiuso, il Picard ha dimostrato per primo che condizione necessaria e sufficiente affinchè l'equazione (1) abbia una soluzione

$h(t)$, sommabile con il suo quadrato nell'intervallo $(0, 1)$, è che la serie

$$\sum_1^{\infty} \lambda_i^2 a_i^2$$

sia convergente. Segue, in tal caso, necessariamente, che la serie $\sum_1^{\infty} a_i \varphi_i(s)$ converga uniformemente e in modo assoluto; e si ha

$$(5) \quad g(s) = \sum_1^{\infty} a_i \varphi_i(s).$$

Sempre nell'ipotesi del nucleo chiuso e dell'esistenza di una soluzione $h(t)$ dell'equazione (1) proposta, risulta che la soluzione $h(t)$ deve essere unica; giacchè se vi fosse un'altra soluzione $h_1(t)$, diversa da $h(t)$, si avrebbe:

$$\int_0^1 K(s, t) \{ h(t) - h_1(t) \} dt = 0,$$

e allora l'equazione (3) ammetterebbe una soluzione diversa da zero, ossia il nucleo $K(s, t)$ sarebbe non chiuso, contrariamente all'ipotesi ammessa.

b) Se il nucleo non è chiuso, un teorema del Lauricella ⁽¹⁾ stabilisce due condizioni necessarie e sufficienti per l'esistenza di una soluzione dell'equazione (1): 1^a) che la serie $\sum_1^{\infty} \lambda_i^2 a_i^2$ sia convergente; 2^a) che la data funzione $g(s)$ sia esprimibile mediante la serie $\sum_1^{\infty} a_i \varphi_i(s)$. Trovata una soluzione $h_1(t)$ della equazione proposta, il Lauricella ha altresì dimostrato che se $\chi(t)$ è la funzione più generale del campo $(0, 1)$ per cui la serie $\sum_1^{\infty} \psi_i(t) \int_0^1 \chi(s) \psi_i(s) ds$ sia integrabile termine a termine, la soluzione più generale dell'equazione (1) è data dalla formola:

$$h(t) = h_1(t) + \varrho(t),$$

dove:

$$(6) \quad \varrho(t) = \chi(t) - \sum_1^{\infty} \psi_i(t) \int_0^1 \chi(s) \psi_i(s) ds.$$

* * *

4. Ciò premesso, e considerando per ora il caso del nucleo chiuso, supponiamo che esista la soluzione $h(t)$ dell'equazione (1) e sia integrabile col suo quadrato nell'intervallo $(0, 1)$. Sarà dunque (n. 3) convergente la serie $\sum_1^{\infty} \lambda_i^2 a_i^2 = \sum_1^{\infty} A_i^2$, avendo posto $A_i = \lambda_i a_i$: e perciò, scelto ε positivo e

(1) Nella Nota citata innanzi: *Sull'equazione integrale di 1^a specie*.

piccolo a piacere, esisterà un numero intero n_1 tale che, per $n > n_1$, sarà soddisfatta la condizione:

$$\sum_{i=n+1}^{n+q} A_i^2 < \varepsilon.$$

Costruiamo allora la successione seguente:

$$(7) \quad f_j(s) = \sum_{i=1}^j A_i \psi_i(s) \quad (j = 1, 2, 3, \dots),$$

e formiamo l'integrale

$$\int_0^1 (f_m - f_n)^2 ds :$$

se $n > n_1$, posto $m = n + q$ e tenuto conto che le ψ_i costituiscono un sistema ortogonale e normale, si avrà:

$$\int_0^1 (f_m - f_n)^2 ds = \int_0^1 \left\{ \sum_{i=n+1}^{n+q} A_i \psi_i \right\}^2 ds = \sum_{i=n+1}^{n+q} A_i^2 < \varepsilon.$$

Tanto basta per concludere che la successione (7) è *convergente in media*, secondo il Fischer, in tutto l'intervallo $(0, 1)$ e quindi, per il teorema del Weyl, sarà sempre possibile di trovare una successione di numeri interi, positivi e crescenti, n_1, n_2, n_3, \dots , tali che la serie:

$$f_{n_1} + (f_{n_2} - f_{n_1}) + (f_{n_3} - f_{n_2}) + \dots$$

converge *uniformemente in generale* (fatta, cioè, eccezione al più per i punti di un insieme di misura nulla) in tutto l'intervallo $(0, 1)$ verso una funzione $f(s)$ sommabile col suo quadrato nell'intervallo stesso.

Si ha dunque:

$$(8) \quad f(s) = \sum_{i=1}^{n_1} A_i \psi_i(s) + \sum_{i=n_1+1}^{n_2} A_i \psi_i(s) + \dots = \sum_{i=1}^{n_1} \lambda_i a_i \psi_i(s) + \\ + \sum_{i=n_1+1}^{n_2} \lambda_i a_i \psi_i(s) + \dots$$

Ora è facile dimostrare che la funzione $f(s)$ soddisfa all'equazione (1). Mutiamo, infatti, nella (8), s in t : moltiplichiamo poi ambi i membri per $K(s, t) dt$ e integriamo fra 0 e 1; si ha:

$$\int_0^1 K(s, t) f(t) dt = \int_0^1 K(s, t) dt \sum_{i=1}^{n_1} \lambda_i a_i \psi_i(t) + \dots = \\ = \sum_{i=1}^{n_1} a_i \lambda_i \int_0^1 K(s, t) \psi_i(t) dt + \dots;$$

ovvero, per le (2) e (5),

$$\int_0^1 K(s, t) f(t) dt = \sum_1^{n_1} a_i \varphi_i(s) + \dots = g(s).$$

Dunque la funzione $f(s)$, definita dalla serie (8), è la soluzione dell'equazione integrale (1).

Se il nucleo non è chiuso, la soluzione più generale di (1) si ottiene aggiungendo ad $f(s)$ la funzione $\varphi(s)$ definita da (6), come ha mostrato il Lauricella (¹). Il ragionamento che precede si applica direttamente al caso del nucleo chiuso.

* * *

5. Sia ora proposto il seguente sistema di equazioni integrali di prima specie:

$$(9) \quad g_i(s) = \int_0^1 \sum_r^n K_{ir}(s, t) h_r(t) dt$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n).$$

Se poniamo, col Fredholm (¹),

$$(10) \quad K(s, t) = K_{ir}(s - i + 1, t - r + 1), \quad (i - 1 \leq s \leq i; r - 1 \leq t \leq r)$$

$$(11) \quad h(t) = h_r(t - r + 1), \quad (r - 1 \leq t \leq r)$$

$$g(s) = g_i(s - i + 1), \quad (i - 1 \leq s \leq i),$$

sarà possibile di comprendere il sistema (9) nell'unica equazione integrale di prima specie:

$$(12) \quad g(s) = \int_0^n K(s, t) h(t) dt.$$

Infatti, ad ogni sistema di soluzioni $h_1(t), h_2(t), \dots, h_n(t)$ del sistema (9) proposto, corrisponderà una soluzione $h(t)$ dell'equazione (12). Viceversa, ad ogni soluzione $h(t)$ dell'equazione integrale (12), corrisponderà il sistema di soluzioni $h_1(t), h_2(t), \dots, h_n(t)$ dell'equazione (9), a norma della (11), che può anche scriversi

$$h_r(t) = h(t + r - 1). \quad (0 \leq t \leq 1).$$

(¹) Nella Nota citata: *Sulla risoluzione dell'equazione integrale di 1^a specie.*

(*) I. Fredholm, *Sur une classe d'équations fonctionnelles* (Acta Mathem., tom. 27, 1903, pp. 365-390).

6. Consideriamo ora il seguente sistema:

$$(13) \quad \int_0^1 \sum_{r=1}^n K_{ir}(s, t) p_r(t) dt = 0 \\ (i = 1, 2, 3, \dots, n).$$

Se poniamo, insieme con le (10), le condizioni

$$(14) \quad p(t) = p_r(t - r + 1), \quad (r - 1 \leq t \leq r)$$

si può provare che il sistema (13) equivale all'unica equazione

$$(15) \quad \int_0^n K(s, t) p(t) dt = 0,$$

giacchè ad ogni sistema di soluzioni $p_1(t), p_2(t), \dots, p_n(t)$ di (13), corrisponderà una soluzione $p(t)$, data dalla (14), dell'equazione (15); e, viceversa, ad ogni soluzione $p(t)$ della (15) corrisponderà un sistema di soluzioni $p_1(t), p_2(t), \dots, p_n(t)$ delle equazioni (13), che si ottengono da $p(t)$ per mezzo della (14) o della seguente:

$$p_r(t) = p(t + r - 1). \quad (0 \leq t \leq 1)$$

Si conclude (n. 2) che se l'equazione (15) non ammette soluzione alcuna diversa da zero, ossia se il nucleo $K(s, t)$ è chiuso, neppure il sistema delle equazioni (13) ammetterà soluzioni diverse da zero: vale a dire che il sistema dei nuclei $K_{ir}(s, t)$ sarà chiuso; e viceversa.

Le equazioni (13), pertanto, allorchè ammettono l'unica soluzione $p_1(t) = p_2(t) = \dots = p_n(t) = 0$, costituiscono la condizione di chiusura dei sistemi di nuclei $K_{ir}(s, t)$, così come l'equazione (4), allorchè è soddisfatta soltanto da $p(t) = 0$, costituisce la condizione di chiusura del nucleo $K(s, t)$, ossia dell'unicità della soluzione dell'equazione (1), nell'ipotesi che la soluzione esista.

7. Nel caso dell'equazione (12) le coppie $\varphi_i(s), \psi_i(s)$ di autofunzioni del nucleo $K(s, t)$ soddisfano (n. 1) alle equazioni seguenti:

$$\varphi_i(s) = \lambda_i \int_0^n K(s, t) \psi_i(t) dt, \\ \psi_i(s) = \lambda_i \int_0^n K(t, s) \varphi_i(t) dt;$$

quindi, se poniamo:

$$\varphi_{i\mu}(s) = \varphi_i(s + \mu - 1), \quad \psi_{i\mu}(s) = \psi_i(s + \mu + 1); \quad (0 \leq s \leq 1)$$

o, ciò che fa lo stesso,

$$\varphi_i(s) = \varphi_{i\mu}(s - \mu + 1) \quad , \quad \psi_i(s) = \psi_{i\mu}(s - \mu + 1) \quad (\mu - 1 \leq s \leq \mu)$$

con $\mu = 1, 2, 3, \dots, n$, si riconosce che ad ogni coppia di autofunzioni $\varphi_i(s)$ e $\psi_i(s)$ corrisponderanno due serie di n funzioni ciascuna, cioè $\varphi_{i1}(s)$, $\varphi_{i2}(s)$, ..., $\varphi_{in}(s)$ e $\psi_{i1}(s)$, $\psi_{i2}(s)$, ..., $\psi_{in}(s)$ che soddisfano ai sistemi coniugati:

$$\varphi_{i\mu}(s) = \lambda_i \int_0^1 \sum_r^n K_{\mu r}(s, t) \psi_{ir}(t) dt,$$

$$\psi_{i\mu}(s) = \lambda_i \int_0^1 \sum_r^n K_{\mu r}(t, s) \varphi_{ir}(t) dt,$$

$$(\mu = 1, 2, 3, \dots, n).$$

8. Se il nucleo $K(s, t)$ dell'equazione (12) è chiuso, e se esiste una soluzione $h(t)$ dell'equazione stessa, si è veduto (n. 4) che, posto

$$a_i = \int_0^n g(\xi) \varphi_i(\xi) d\xi = \int_0^1 \sum_r^n g_r(\xi) \varphi_{ir}(\xi) d\xi,$$

si avrà

$$(16) \quad h(t) = \sum_i^{n_1} \lambda_i a_i \psi_i(t) + \sum_{n_1+1}^{n_2} \lambda_i a_i \psi_i(t) + \dots$$

e la serie a secondo membro converge uniformemente, in generale, nell'intervallo $(0, n)$.

Ma allora, per la corrispondente soluzione $h_1(t)$, $h_2(t)$, ..., $h_n(t)$ del sistema di equazioni integrali di prima specie (9), si avrà:

$$(17) \quad h_r(t) = \sum_i^{n_1} \lambda_i a_i \psi_{ir}(t) + \sum_{n_1+1}^{n_2} \lambda_i a_i \psi_{ir}(t) + \dots$$

e le serie dei secondi membri saranno uniformemente convergenti, in generale, nell'intervallo $(0, 1)$.

È utile rammentare che, per la ortogonalità e normalità delle $\psi_1(s)$, $\psi_2(s)$, ..., si ha:

$$\int_0^1 \sum_r^n \psi_{ir}(\xi) \psi_{jr}(\xi) d\xi = \int_0^n \psi_i(\xi) \psi_j(\xi) d\xi = \begin{cases} 0 & \dots \text{ per } i \neq j \\ 1 & \dots \text{ " } i = j \end{cases}.$$

9. Se il nucleo dell'equazione (12) non è chiuso, supposto soddisfatte (n. 3) le condizioni per l'esistenza di una soluzione $h_1(t)$ dell'equazione

stessa, sappiamo (n. 3) che la soluzione più generale si ottiene aggiungendo ad $h_1(t)$, che si può porre sempre sotto la forma (16), la funzione seguente:

$$(18) \quad q(t) = x(t) - \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(t) \int_0^n x(\xi) \psi_i(\xi) d\xi,$$

dove $x(t)$ è una funzione arbitraria nell'intervallo $(0, n)$.

Se poniamo

$$x_r(t) = x(t + r - 1) \quad q_r(t) = q(t + r - 1) \quad (0 \leq t \leq 1) \\ (r = 1, 2, 3, \dots, n),$$

si avrà, altresì, dalla (18):

$$(19) \quad q_r(t) = x_r(t) - \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ir}(t) \int_0^1 \sum_{k=1}^n x_k(\xi) \psi_{ik}(\xi) d\xi.$$

Quindi la soluzione del sistema di equazioni integrali di prima specie (9) sarà data da

$$h_r(t) + q_r(t), \quad (r = 1, 2, 3, \dots, n)$$

dove $h_r(t)$ e $q_r(t)$ risultano espressi rispettivamente dalle (17) e (19). La soluzione, pertanto, comporta n funzioni arbitrarie.

Chimica. — *Sistemi binari del cloruro talloso coi cloruri di alcuni metalli bivalenti* ⁽¹⁾. Nota di G. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

In una Nota precedente ⁽³⁾ vennero studiati i sistemi del cloruro di litio coi cloruri degli elementi alcalino-terrosi: si giunse così a stabilire che il cloruro di litio dà ad alta temperatura soluzioni solide coi cloruri di magnesio e di calcio e semplici eutettici coi cloruri di stronzio e di bario, in accordo colla nota analogia del litio massima per il magnesio e man mano diminuyente per gli altri alcalino-terrosi.

Il tallio monovalente riunisce in sè il carattere di un metallo alcalino con quello di un metallo pesante del tipo del piombo: così, per esempio, l'energia del suo idrato è paragonabile a quella degli idrati alcalini, la so-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 22 giugno 1913.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, 22, 1° sem., pag. 629 (1913).

lubilità del cloruro ed il suo basso punto di fusione sono paragonabili con quelli del cloruro di piombo.

Dallo studio dei sistemi binari del cloruro talloso⁽¹⁾ coi cloruri degli elementi monovalenti risultò un'analogia di comportamento quasi perfetta del cloruro talloso coi cloruri degli elementi del sottogruppo del potassio. È noto come il cloruro potassico dia, anche ad alta temperatura, composti ben definiti col cloruro di piombo⁽²⁾ e col cloruro di cadmio⁽³⁾. Sono pure noti parecchi composti del cloruro potassico coi cloruri di mercurio⁽⁴⁾ e di cadmio⁽⁵⁾, di stagno (stannoso)⁽⁶⁾ e di piombo⁽⁷⁾ preparati per via umida. Mi parve quindi interessante vedere quale fosse il comportamento del cloruro talloso coi cloruri di questi metalli pesanti. Vennero quindi sperimentati i sistemi $TlCl - PbCl_2$; $TlCl - SnCl_2$; $TlCl - HgCl_2$; $TlCl - CdCl_2$. Dei punti di fusione di questi cloruri venne già detto in Note precedenti. Il comportamento delle leghe metalliche binarie corrispondenti a questi sistemi è noto: col piombo il tallio dà un composto $PbTl_3$ con formazione di soluzioni solide in larghissimi rapporti⁽⁸⁾; lo stagno è molto solubile allo stato solido nel tallio⁽⁹⁾. Col mercurio il tallio forma un composto Hg_3Tl unitamente a soluzioni solide in larghi rapporti⁽¹⁰⁾ e finalmente il tallio è solubile nel cadmio⁽¹¹⁾ allo stato solido circa il 25 %.

1. Il sistema $TlCl - PbCl_2$.

Dal diagramma (fig. 1) che risulta dalle curve di raffreddamento delle miscele di cloruro talloso e di cloruro di piombo si deve concludere per una completa miscibilità allo stato solido. Le temperature di cristallizzazione dei cristalli misti presentano un minimo a 40 mol. % di cloruro di piombo e a 370° circa.

Per qualche miscela l'intervallo di cristallizzazione è sufficientemente netto per potere cogliere tanto l'inizio quanto la fine di cristallizzazione.

(¹) Questi Rendiconti, 20, 1° sem., pag. 457; 2° sem., pag. 587 (1911); 21, 2° sem., pag. 77 (1912).

(²) R. Lorenz u. Ruckstahl, Zeit. f. an. Ch., 51, 70 (1906).

(³) H. Brand, N. Jahr. f. Min. G. u. P. 32, Bb., 627 (1911).

(⁴) Bornsdorff, Pogg. Ann. 17, 122.

(⁵) V. Hauer, Jahresb., 1886, 224.

(⁶) I. Remsen e G. M. Richardson. Am. Chem. Soc. 14, 90.

(⁷) H. L. Wells e P. T. Walden. Zeit. f. an. Ch. 3, 206.

(⁸) Kurnakow u. Puschin, Zeit. f. an. Ch. 52, 435 (1907); K. Lewkonija, id., 52, 454 (1907).

(⁹) Kurnakow u. Puschin, Zeit f. an. Chem., 30, 136 (1902).

(¹⁰) " " " " " 30, 86 (1902).

(¹¹) " " " " " 30, 106 (1902).

2. *Il sistema* $\text{Tl Cl} - \text{Sn Cl}_2$.

Come venne da me trovato⁽¹⁾ il cloruro stannoso dà, col cloruro di piombo soluzioni solide in ogni rapporto. Il comportamento del cloruro talloso col cloruro stannoso è perfettamente simile a quello col cloruro di piombo. Anche in questo caso le temperature di solidificazione presentano un minimo a 82 mol. % di Sn Cl_2 e a 185°. Molto verosimilmente l'intervallo di cristallizzazione è molto più ristretto che non pel sistema precedente.

3. *Il sistema* $\text{Tl Cl} - \text{Hg Cl}_2$.

Nella fusione delle miscele di questi due sali distilla alquanto cloruro mercurico, che si raccoglie nelle parti fredde della provetta ove avviene la fusione. In questo sublimato non esiste traccia di sali tallosi, dimodochè, una volta raccolto e pesato, si può portare poi una correzione nella composizione della miscela solidificata.

I due sali ad alta temperatura si combinano per dare luogo a due diversi composti, uno dei quali ha certamente la formula $\text{Tl Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$ e fonde inalterato a 224°, e l'altro assai probabilmente la formola $4 \text{Tl Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$ decomponibile alla fusione, la cui temperatura di formazione giace a 250°. Questi due composti danno tra loro e coi componenti soluzioni solide in rapporti assai larghi. La miscela eutettica tra le soluzioni solide sature tra Hg Cl_2 e $\text{Tl Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$ giace a 64 mol. % circa di cloruro mercurico e a 183° circa. Le durate di arresto di questa cristallizzazione eutettica si riducono a zero rispettivamente a 53 e a 76 mol. % di Hg Cl_2 , concentrazioni che possono essere prese come il limite di saturazione delle soluzioni solide tra Hg Cl_2 e $\text{Tl Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$.

Si ha inoltre formazione di soluzioni solide tra il composto $\text{Tl Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$ e il composto $4 \text{Tl Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$, dimodochè l'arresto eutettico tra i due scompare a concentrazioni in cloruro talloso inferiori della composizione data per quest'ultimo composto, la composizione del quale non risulta netta nemmeno dalle durate di arresto dovute allo sviluppo di calore nella sua formazione (ved. tab. 3^a e diagramma 3°). La miscela eutettica giace a 32 mol. % circa di Hg Cl_2 e a 205°, le durate di questa cristallizzazione si annullano a concentrazioni inferiori a quelle date per la concentrazione dei due composti, ma non si poté cogliere esattamente il limite. Per la curva di raffreddamento della miscela a 3,3 mol. % di Hg Cl_2 non si nota nessun arresto alla temperatura di formazione (250°) di $4 \text{Tl Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$; ciò farebbe concludere per la formazione di soluzioni solide tra $4 \text{Tl Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$ ed il cloruro talloso.

(¹) Questi Rendiconti, 20, 1° sem., 61 (1911).

4. Il sistema $TlCl - CdCl_2$.

Non sono note le relazioni tra il cloruro di cadmio ed il cloruro mercurico, ma, come risulta da precedenti esperienze, l'ioduro mercurico dà soluzioni solide in ogni rapporto coll'ioduro di cadmio.

Dall'esame termico delle miscele di cloruro talloso col cloruro di cadmio risulta solamente la formazione di un composto della formola $TlCl \cdot CdCl_2$ che fonde inalterato a 426° circa. Le miscele eutettiche tra questo composto ed i due componenti giacciono a 27° e a 259° , e a 66° e a 400° molecole % di cloruro di cadmio; le durate di queste cristallizzazioni probabilmente si annullano a 50 mol. % ed ai componenti puri, dimodochè si conclude che in questo sistema la formazione di soluzioni solide è nulla, od avviene in rapporti strettissimi.

CONCLUSIONI.

Contrariamente al comportamento del cloruro potassico, col quale ha tanta analogia di comportamento, il cloruro talloso forma col cloruro di piombo ad alta temperatura soluzioni solide in ogni rapporto. La formazione di queste è in accordo colla parziale analogia dei sali tallosi coi sali di piombo. Si ha pure formazione di soluzioni solide in ogni rapporto col cloruro stannoso, che col cloruro di piombo è completamente isomorfo. Formazione di soluzioni solide tra sali di questi elementi si ha pure, secondo L. F. Hawley ⁽¹⁾, tra i solfuri per precipitazione contemporanea di essi da una loro soluzione mista. Il comportamento del cloruro potassico col cloruro stannoso ad alta temperatura non è noto, ma a bassa temperatura (vedi sopra) i due sali si combinano per dar origine a parecchi composti.

Il comportamento del cloruro talloso coi cloruri di cadmio e di mercurio va riavvicinandosi a quello del cloruro potassico.

Col cloruro mercurico unitamente alla formazione di soluzioni solide si ha formazione di due composti $TlCl \cdot HgCl_2$ e $4 TlCl \cdot HgCl_2$ (?). Di questi due il primo era già stato studiato da Jørgensen ⁽²⁾; l'altro, a quanto mi consta, non era noto. Col cloruro potassico (vedi sopra) il cloruro mercurico a bassa temperatura dà diversi composti uno dei quali del tipo del primo di quelli da me trovati col cloruro talloso.

Finalmente col cloruro di cadmio il cloruro talloso dà solamente un composto $TlCl \cdot CdCl_2$, che a quanto mi risulta non era noto; ad alta temperatura il cloruro potassico dà, oltre ad un composto di questo tipo, un composto $4 KCl \cdot CdCl_2$.

⁽¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 29, 1011 (1907).

⁽²⁾ Journ. f. prakt Ch. 6, 86 (1872).

TABELLA 1^a.

Molecole % di PbCl_2	Inizio di cristallizzaz. in gradi	Fine della cristallizzazione
0,0	429°	—
10,0	409	386°
20,0	389	376
30,0	380	—
40,0	373	—
50,0	388	—
60,0	420	—
70,0	436	—
80,0	460	420
90,0	480	450
100,0	495	—

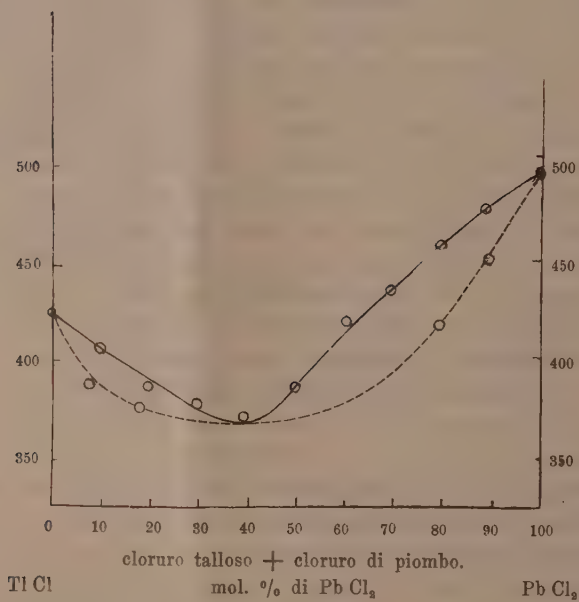


FIG. 1.

TABELLA 2^a.

Molecole % di Sn Cl_2	Inizio di cristallizzazione in gradi	Fine della cristallizzazione
0.0	429°	—
10.0	401	—
20.0	360	—
30.0	320	300°
40.0	294	260
50.0	265	252
60.0	230	—
70.0	210	200
80.0	190	—
90.0	212	190
100.0	250	—

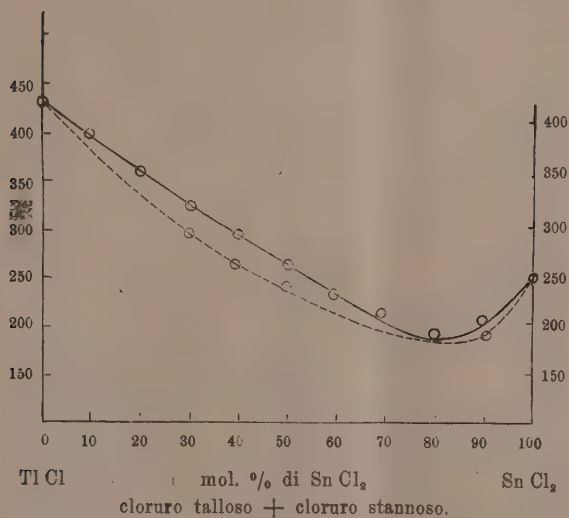


FIG. 2.

TABELLA 3^a.

Molecole % di HgCl_2	Temperatura di cristallizzaz. primaria	Fine di cristallizzaz.	1° arresto	Durate in secondi	Temperatura di cristallizzaz. eutettiche	Durate in secondi
0.0	429°	—	—	—	—	—
3.3	402	?	—	—	—	—
6.2	375	—	250°	30''	—	—
15.9	338	—	250	60	—	—
21.0	275	—	250	40	—	—
25.9	243	—	—	—	?	—
30.2	224	—	—	—	201°	?
35.0	213	—	—	—	200	70''
38.2	220	—	—	—	203	30
43.2	222	—	—	—	203	?
48.8	224	—	—	—	—	—
55.0	217	—	—	—	183	20
60.8	200	—	—	—	183	100
66.0	190	—	—	—	183	60
76.4	230	190°	—	—	—	—
87.5	255	235	—	—	—	—
92.7	270	250	—	—	—	—
100.0	275	—	—	—	—	—

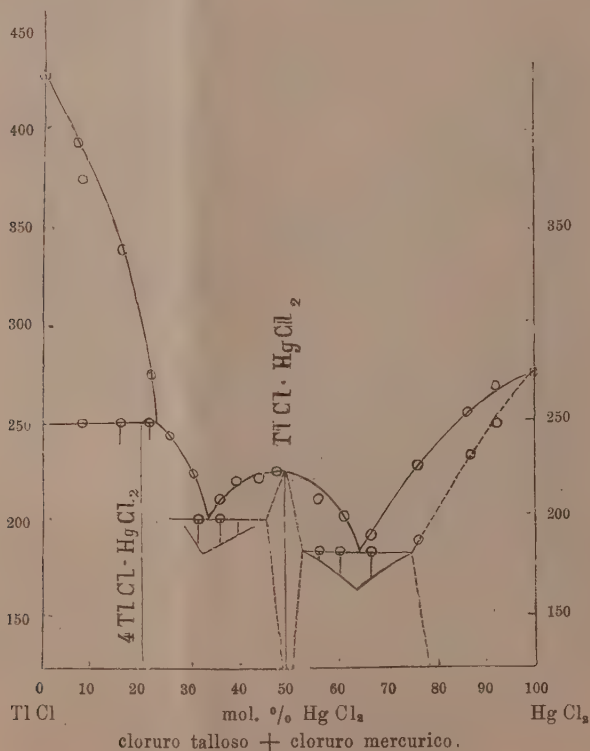


FIG. 3.

TABELLA 4^a.

Molecole % di Cd Cl_2	Temperature di cristallizzazione primaria	Arresti eutettici	Durate in secondi
0.0	429°	—	—
10.0	383	299 ^a	20"
20.0	331	298	50
25.0	315	299	80
30.0	316	299	70
36.5	372	298	40
47.0	421	?	—
50.0	426	—	—
57.5	424	400	50
67.5	?	400	110
80.0	481	400	60
85.0	504	401	40
90.0	525	401	30
95.0	550	400	—
100.0	568	—	—

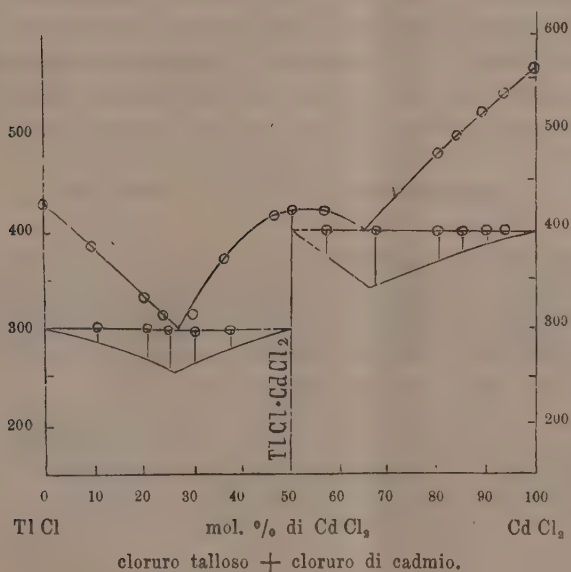


FIG. 4.

Chimica. — *Nuovi derivati dell'artemisina e della santonina* ⁽¹⁾
Nota II ⁽²⁾ di E. RIMINI e T. IONA, presentata dal Socio A. ANGELI.

In una Nota preliminare ⁽³⁾ abbiamo esposto le ragioni che ci hanno indotto a tentare la riduzione della santonina e dell'artemisina coll'idrogeno in presenza di palladio colloidale secondo il metodo di Paal; abbiamo descritto una tetraidrosantonina ed una tetraidroartemisina, riservandoci lo studio di questi prodotti di riduzione.

Peraltro, contemporaneamente a noi, Bargellini ⁽⁴⁾, per riduzione con idrogeno in presenza di nero di palladio, è pervenuto ad una tetraidrosantonina identica alla nostra, e posteriormente sono comparse le Memorie di Wienhaus e Oettingen ⁽⁵⁾, di Wedekind e Beniers ⁽⁶⁾, di Cusmano ⁽⁷⁾ e di Yasuhiko Asahina ⁽⁸⁾, i quali tutti si occupano dei prodotti d'idrogenazione catalitica della santonina.

Si è per ciò che, in continuazione alla Nota preliminare, nella presente riferiamo le nostre ulteriori ricerche sull'idrogenazione dell'artemisina, nello studio ulteriore della quale speriamo di procedere indisturbati.

Dall'artemisina si ottengono due tetraidroartemisine isomere che distingueremo colle lettere α e β : esse conservano entrambe la funzione lattonica e chetonica, e sono destrogire, a differenza dell'artemisina che è levogira. Si sciolgono per riscaldamento con alcali per dare rispettivamente i sali dei due ossiacidi α - e β -tetraidroartemisinico.

L'acido α -, più facilmente del β -, tende a ripristinare il corrispondente lattone.

Allorquando si riduce l'artemisinossima, ben presto si avverte forte sviluppo di ammoniacca; e, a reazione compiuta, si ricava l' α -tetraidroartemisina.

La formazione di un composto tetraidrogenato ha indotto Wienhaus e Oettingen, Wedekind e Beniers, Yasuhiko Asahina ⁽⁹⁾ ad ammettere nella santonina la presenza di due doppi legami.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica farmaceutica e tossicol. della R. Università di Pavia.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 1° luglio 1913.

⁽³⁾ Rendiconti Soc. chim. ital. seduta 16 marzo 1913. Chem. Zentralblatt. 1913, I, pag. 1773.

⁽⁴⁾ Ibid.

⁽⁵⁾ Annalen d. Chemie, 397, Heft 2; 15 aprile 1913.

⁽⁶⁾ Ibid.

⁽⁷⁾ Rend. R. Accad. Lincei, serie V, vol. XXII, 20 aprile e 18 maggio 1913.

⁽⁸⁾ Berichte d. deut. chem. Ges., 7 giugno 1913.

⁽⁹⁾ Luoghi citati.

A noi pare che non si siano tenuti in debito conto tutti i risultati delle interessanti ricerche di Angeli e Marino ⁽¹⁾ sui prodotti d'ossidazione dell'acido santoninico; e concordiamo col Cusmano ⁽²⁾ nel ritenere che, date le nostre attuali conoscenze sulla idrogenazione catalitica, sia prematuro di applicarne i risultati all'indagine della struttura di una sostanza. Se con tale nuovo metodo di riduzione, in molti casi, non si è avuta l'apertura di nuclei, non mancano tuttavia esempi nei quali ciò si è verificato ⁽³⁾, e però ci asteniamo dal trarre qualsivoglia conclusione dalla formazione della tetra-idroartemisina.

α-tetraidroartemisina. Nella soluzione di 1 grammo di artemisina purissima (P. F. = 203) in 30 cc. di alcool, addizionata di gr. 0,2 di palladio colloidale (preparato secondo Paal ed Amberger) sciolti in 18 cc. di acqua, si fa passare una corrente d'idrogeno a temperatura ordinaria per 24 ore; dopo di che si distilla l'alcool, si lascia raffreddare e si filtra. Scacciato il solvente, si ottengono, per cristallizzazione dal benzolo, foglioline candide che fondono a 192°-193°. Mescolandole a parti eguali con artemisina purissima, si deprime fortemente il punto di fusione. Il nuovo prodotto, a differenza dell'artemisina, è stabile alla prova di Bayer.

I. Sostanza = gr. 0,1692 CO₂ = gr. 0,4160 H₂O = gr. 0,1296.

Migliori risultati si ebbero dall'analisi di una seconda preparazione eseguendo la combustione in canna chiusa e mescolando intimamente il composto, che brucia non tanto facilmente, con molto ossido polveroso.

II. Sostanza = gr. 0,1516 CO₂ = gr. 0,3748 H₂O = gr. 0,1196.

Calcolato per C ₁₅ H ₂₂ O ₄		Trovato	
		I	II
C	67,67	67,05	67,42
H	8,27	8,51	8,66

La determinazione del potere rotatorio specifico, eseguita con una soluzione al 2,671 % in alcool al 95 ed in tubo della lunghezza di due decimetri, diede una deviazione di + 2,65 alla temperatura di 23°: e però

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = + 49,60.$$

Quella dell'artemisina (F. = 203), eseguita nelle stesse condizioni con una soluzione al 2,637 %, diede una deviazione di — 4,48: e però

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = - 84,93.$$

⁽¹⁾ Rend. R. Acc. dei Lincei (1907), vol. XVI, sem. I, pag. 159; e Nota II (1907), Tip. Galileiana.

⁽²⁾ Rend. R. Acc. Lincei, XXII, serie V, sem. I, fasc. 10.

⁽³⁾ Zelinsky, Ber. 44 (1911), 2782; 46 (1913), 168. Willstaetter e Heidelberger, Ber., 46 (1913), 517.

β-tetraidroartemisina. Dalle acque madri da cui si è separata l'*α-tetraidroartemisina* grezza, come pure da quelle benzoliche della sua purificazione, si ricava una seconda *tetraidroartemisina* la quale, dopo cristallizzazione frazionata dal benzolo, si presenta sotto forma di cristalli candidi che fondono a 165-167°.

È solubile in alcool; assai più solubile in benzolo che non il suo isomero, ed è stabile alla prova di Baeyer. Poichè la *β-tetraidroartemisina* si forma in quantità che raggiunge circa un terzo dell'*α*-, per separarla allo stato puro è consigliabile di operare almeno con 10 grammi di *artemisina*.

Sostanza = gr. 0,1525 CO_2 = gr. 0,3770 H_2O = gr. 0,1215.

Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Trovato
C 67,67	67,42
H 8,27	8,85

Una soluzione al 2,670 %, diede in tubo di due decimetri una deviazione di +3,48: e però $[\alpha]_D^{25} = +65,15$.

Semicarbazone dell'α-tetraidroartemisina. L'*α-tetraidroartemisina* in soluzione alcoolica reagisce facilmente colla semicarbazide. Dopo un'ora di ebollizione per eliminazione dell'alcool, si ottengono cristallini bianchi poco solubili in benzolo ed acqua, che si decompongono, con vivo sviluppo gassoso, a 245 gradi.

Poichè Wienhaus e v. Oettingen ⁽¹⁾ nella determinazione dell'azoto dei semicarbazoni del sautonano col metodo di Dumas, forse per la difficoltà con la quale bruciano questi prodotti, ebbero errori che oscillano dall'1 al 2 % in meno rispetto al calcolato, abbiamo preferito dosare nei nostri semicarbazoni, anzichè l'azoto totale quello idrazinico, seguendo il metodo già da tempo proposto da uno di noi ⁽²⁾.

Sostanza = gr. 0,2776 azoto idrazinico = cc. 21 $t^\circ = 17^\circ$ $\text{H} = 750$ mm.

Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	Trovato
N idrazinico 8,67	8,66

Semicarbazone della β-tetraidroartemisina. Si prepara colle stesse norme del precedente ed è costituito da cristallini splendidi poco solubili in alcool, che si decompongono a 257°-258° con vivo sviluppo di gas.

Sostanza = gr. 0,2132 azoto idrazinico = cc. 16,5 $t^\circ = 23^\circ$ $\text{H} = 760$ mm.

Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$	Trovato
N idrazinico 8,67	8,72

Ossima dell'α-tetraidroartemisina. Si fa bollire per un'ora una soluzione idroalcolica di gr. 3 di *α-tetraidroartemisina*, colle quantità calcolate

⁽¹⁾ luogo citato.

⁽²⁾ Gazz. chim. it., XXXIV, pag. 1 (1904), pag. 224.

di cloridrato d'idrossilammina e carbonato sodico. Eliminato l'alcool, col riposo, si depositano lentamente cristalli bianchi che, purificati dall'alcool, si decompongono a 248° con vivo svolgimento di gas.

sostanza seccata a $100 = \text{gr. } 0,2700 \text{ CO}_2 = \text{gr. } 0,6300 \text{ H}_2\text{O} = \text{gr. } 0,2000$.

Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3 : \text{NOH}$	Trovato
C 64,05	63,64
H 8,18	8,22

Ossima della β -tetraidroartemisina. Dalla β -tetraidroartemisina si ottengono cristallini che si decompongono a 242° con vivo svolgimenlo di gas. Sostanza seccata a $10^{\circ} = \text{gr. } 0,2685 \text{ CO}_2 = \text{gr. } 0,6270 \text{ H}_2\text{O} = \text{gr. } 0,1998$.

Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3 : \text{NOH}$	Trovato
C 64,05	63,68
H 8,18	8,27

Idrogenazione dell'artemisinossima. A gr. 3 di artemisinossima sciolti in 90 cc. di alcool metilico, si aggiungono gr. 0,2 di palladio colloidale in 20 cc. di acqua, e si fa gorgogliare idrogeno per 26 ore. Ben presto si avverte intenso odore ammoniacale.

Distillata la maggior parte dell'alcool, si estrae ripetutamente con etere e si cristallizza il prodotto prima dal benzolo e poi dall'alcool. Si ha così una sostanza cristallina che si fonde a $192^{\circ}\text{-}193^{\circ}$, il cui semicarbazone si altera a 245° . Mescolandola a parti uguali con α -tetraidroartemisina, non si deprime il punto di fusione. Trattasi quindi di α -tetraidroartemisina.

Acido α -tetraidroartemisinico. Dopo aver aggiunto alla soluzione di 1 grammo di α -tetraidroartemisina purissima in 40 cc. di $\text{NaOH} \frac{\text{N}}{10}$ un piccolo eccesso di $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$ raffreddando fortemente, si estrae tosto più volte con cloroformio. Per rapida evaporazione del solvente a temperatura ordinaria, rimane l'acido α -tetraidroartemisinico solubile in alcool, poco solubile in cloroformio, insolubile in etere e in benzolo. A circa 55° rammollisce perdendo acqua, e a 118° si decompone con vivo svolgimento di gas. Si trasforma spontaneamente e rapidamente nell' α -tetraidroartemisina, e però è difficile di ottenerlo puro. Dà un sale di sodio che cristallizza dall'acqua in aghetti candidi.

Acido β -tetraidroartemisinico. Si prepara dalla β -tetraidroartemisina analogamente all'isomero α - del quale è assai più stabile, tanto che si può distillare la sua soluzione cloroformica senza che l'elevazione della temperatura ne provochi la trasformazione nel corrispondente lattone. Cristallizza dall'alcool metilico in aghetti candidi che, per rapido riscaldamento, si fon-

dono con decomposizione a 218°-220°. È solubile in acqua e in alcool, poco in cloroformio; insolubile in etere.

Grammi 0,0820 di sostanza furono neutralizzati da cc. 28,7 NaOH $\frac{N}{100}$ (indicatore fenolftaleina). Calcolato: 28,8.

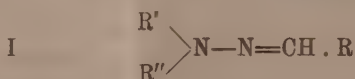
Altri cc. 10 di NaOH $\frac{N}{100}$ aggiunti alla soluzione, consumarono cc. 10 di HCl $\frac{N}{100}$.

Peso equivalente a una grammi-molecola di NaOH.

Calcolato per $C_{14}H_{23}O_3 \cdot COOH$	Trovato
284,19	285,70

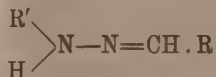
Chimica. — *Contributo allo studio della fototropia* ⁽¹⁾. Nota II di F. GRAZIANI e F. BOVINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO ⁽²⁾.

L'esame che già avevamo fatto di idrazoni del tipo



in cui R' ed R'' erano uguali, ci aveva dimostrato che nessuno di tali composti era fototropo. Avendo ora estesa la nostra ricerca ad idrazoni dello stesso tipo, ma in cui R' ed R'' sono differenti, anche in questo caso non abbiamo mai riscontrato il fenomeno della fototropia.

Poichè, dunque, *in nessun caso* idrazoni del tipo I, in cui cioè tutti gli idrogeni della idrazina sono sostituiti, presentano la fototropia, se ne deve argomentare che è necessaria la presenza di un idrogeno idrazinico libero, perchè tale fenomeno si possa manifestare: esso sarebbe possibile soltanto per idrazoni del tipo



Ciò del resto è quanto avevamo già supposto e ritenuto come assai probabile, riferendo in una Nota precedente ⁽³⁾ i primi risultati del nostro studio.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica del regio Politecnico di Torino.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 5 luglio 1913.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, 1913, I, 793.

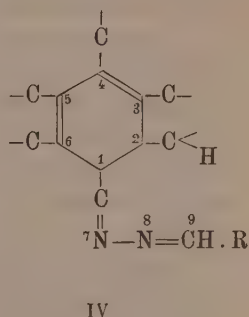
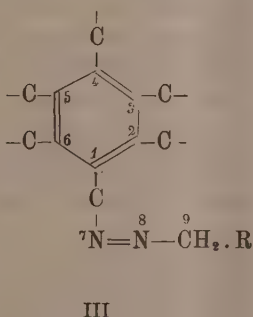
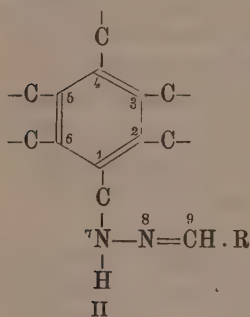
Dicevamo allora come quell'idrogeno, per la sua speciale posizione in vicinanza di doppi legami, possa godere forse di una certa mobilità, e trasferirsi nella molecola dando luogo a spostamenti di doppi legami.

Ma in quale modo si può immaginare tale mobilità di quell'idrogeno nella molecola? Ecco il problema che si presenta, e a cui noi tenteremo di dare una risposta, per quanto non ci si possa per ora basare che sulle ipotesi.

Per rendersi conto del mutamento della colorazione, che è la manifestazione della fototropia, conviene, secondo noi, prendere in considerazione i gruppi cromofori che sono presenti nella forma ordinaria degli idrazoni, e quelli che eventualmente in essi possono formarsi.

Siccome è noto che l'introduzione di nuovi gruppi cromofori in generale comporta un aumento nell'intensità della colorazione, dipendente anche dalla posizione reciproca di tali gruppi, nel senso che la loro vicinanza influisce più fortemente, così noi prenderemo in esame le variazioni che, in quantità e in qualità, si hanno nei gruppi cromofori, in conseguenza dei diversi casi di spostamento dell'idrogeno.

Tali casi si possono vedere chiaramente considerando gli schemi qui riportati:



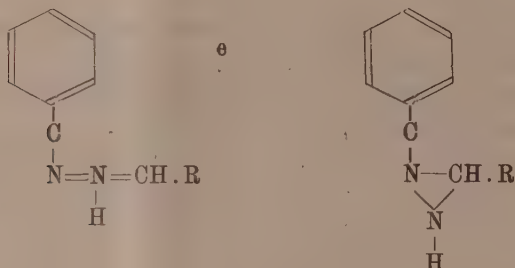
Tutti gli idrazoni fototropi finora noti corrispondono allo schema generale II, in cui si può considerare il gruppo cromoforo $\text{—}\overset{8}{\text{N}}=\overset{9}{\text{CH}}\text{—}$: cromoforo debole, tanto che tali composti sono di solito leggermente colorati, e talvolta incolori.

Se immaginiamo che l'atomo di idrogeno mobile passi all'atomo di carbonio 9, allora si ottiene un composto dello schema III, nel quale al cromoforo esistente nella formola II se ne sostituisce un altro, il gruppo azoico $\text{—}\overset{7}{\text{N}}=\overset{8}{\text{N}}\text{—}$, il quale agisce, in generale, più fortemente.

D'altra parte si può supporre che l'atomo di idrogeno migri nell'anello benzenico, ottenendosi per es. uno schema del tipo IV, nel quale, oltre al

rimanere inalterato il primitivo cromoforo $\text{—}\overset{8}{\text{N}}=\overset{9}{\text{CH}}\text{—}$, se ne forma un altro assai forte, l'aggruppamento chinoide, rinforzato a sua volta dal vicino cromoforo $\text{—}\overset{1}{\text{C}}=\overset{7}{\text{N}}\text{—}$.

Si potrebbero infine considerare i due schemi



Questi però, oltre al sembrarci più artificiosi, non darebbero alcuna ragione del fenomeno della fototropia, in quanto per essi non vengono a formarsi cromofori efficaci: crediamo perciò di poterli escludere senz'altro.

Ci limiteremo quindi ad esaminare quale delle due forme III e IV si presenti come la più probabile. E, a parer nostro, quella che meglio si presta, in rapporto ai fatti finora noti, a spiegare la fototropia degli idrazoni, è la IV: la quale, oltre a renderci più facilmente ragione del mutamento di colore, per contenere più numerosi e più forti gruppi cromofori, può mettersi in relazione colla regola di Padoa e Graziani, e darne forse la spiegazione.

Infatti, osservando che qualora si ammetta la migrazione dell'atomo di idrogeno nel nucleo benzenico, essa con ogni probabilità avverrà colla minore traiettoria possibile, cioè in posizione *orto*, è evidente che tale migrazione non potrà avvenire nel caso in cui uno degli idrogeni in 2 o in 6 sia sostituito. E tutti e due questi idrogeni debbono essere liberi, poichè, come ammise Kekulé per ispiegare l'esistenza di un solo derivato monosostituito del benzolo, la posizione *orto* in cui si trovano il semplice e il doppio legame non è sempre la stessa, ma il collegamento tra due atomi di carbonio consecutivi muta periodicamente, in modo oscillatorio.

AmMESSO ciò, nessun impedimento a tale migrazione può venire apportato dall'essere sostituiti idrogeni delle posizioni *meta* e *para*: in perfetto accordo colla regola di Padoa e Graziani, che esclude la fototropia in idrazoni derivati da idrazine ortosostituite, mentre ne ammette la possibilità quando la sostituzione si abbia soltanto nelle posizioni *meta* e *para*.

Il fenomeno della fototropia negli idrazoni andrebbe quindi, secondo noi, così inteso: che i raggi di piccola lunghezza d'onda favorirebbero il passaggio

dell'idrogeno iminico nella posizione *orto* del radicale dell'idrazina, con conseguente formazione di un anello chinoido, e aumento nell'intensità della colorazione; i raggi di grande lunghezza d'onda e il calore produrrebbero il ripristinamento dell'idrazone propriamente detto, che è la forma stabile, meno colorata ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Nel corso delle nostre ricerche bibliografiche ci è avvenuto di trovare descritto un fenomeno prodotto dalla luce, che, definito come caso di fototropia, a noi sembra oltremodo strano.

Si tratta della di-(10-ossifenantril)-9-amina, descritta da J. Schmidt e H. Lumpp, (Ber. d. d. chem. Gesell., 41, 4223) come una sostanza che cristallizza da molto alcool in prismi splendenti, bruno-verdastri, che fondono circa a 230°.

« *E' notevole* — aggiungono questi autori — *che la difenantrolamina PRESENTA LA FOTOTROPIA IN SOLUZIONE ETEREA.* — (Incidentalmente facciamo notare che la soluzione alcoolica non presenta il fenomeno: ciò che può far pensare ad un'azione del solvente). — *Infatti una soluzione della sostanza preparata di fresco è giallo-chiara alla luce del sole, mentre all'oscuro si colora in rosso-bruno, e mostra anche in quest'ultimo caso una spiccata fluorescenza. Se la soluzione bruno-scura si espone alla luce essa diventa giallo-chiara, e nell'oscurità di nuovo rosso-bruna. Questo fenomeno può essere prodotto ripetute volte ponendo la soluzione alternativamente alla luce e all'oscuro; però rimane infine giallo-chiara per lunga illuminazione. Sembra dunque trattarsi qui, come pel trifenilfulgide, di una alternativa trasposizione, di una fotoreazione reversibile.* »

Che il fenomeno sia una fotoreazione reversibile non lo possiamo mettere in dubbio: ma si tratterà veramente di fototropia, quantunque esso si manifesti con mutamenti di colore?

Questa nostra domanda può essere giustificata dal fatto che *tutte* le sostanze finora riscontrate fototrope (e sono oramai numerosissime) presentano il fenomeno allo stato solido: ciò che ha portato i diversi studiosi dell'argomento a ricercare la fototropia solamente nei solidi, quasi che a tale stato essa fosse legata. E nessun autore parla, se non incidentalmente e come dettaglio di preparazione, del colore delle soluzioni, nè alcuno accenna di avere mai osservato se le soluzioni delle sostanze fototrope presentassero eventualmente analoghi cambiamenti alla luce. Gli stessi Senier, Shepheard e Clarke [Journ. of the chem. Soc.-Trans., 101, 1950 (1912)], i quali da soluzioni in alcool etilico o in alcool amilico, a seconda delle concentrazioni e delle temperature, hanno potuto isolare le due forme fototrope della saliciliden β -naftilamina, non accennano affatto di avere constatato che le soluzioni siano sensibili alla luce. Anzi è dato costante di esperienza che la forma illuminata passa istantaneamente alla forma stabile quando la si ponga in un qualsiasi solvente.

Il caso osservato da Schmidt e Lumpp sarebbe però di altra indole, in quanto la sostanza, che sarebbe fototropa in soluzione eteresa, non lo è allo stato solido. E noi non sappiamo se l'ammettere ciò si presenti alla mente anche più strano di quello che non sarebbe una eventuale permanenza del fenomeno nella soluzione di una sostanza fototropa.

Un altro fatto pel quale il caso di S. e L. si differenzia essenzialmente da tutti quelli finora osservati di fototropia, sta in ciò: che la soluzione eteresa della difenantrolamina di rene più colorata al buio, mentre alla luce il colore è più chiaro.

Ora, *sempre*, nei numerosissimi composti fototropi noti, la colorazione della forma illuminata è la più intensa: tanto che si può per essi generalizzare la relazione stabilita

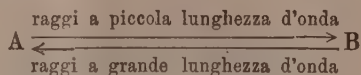
PARTE SPERIMENTALE.

Gli idrazoni da noi esaminati derivano dalla metil-fenil-, dalla benzil-fenil-, e dalla fenil- β -naftil-idrazina. Come già si è detto, *nessuno di questi idrazoni è fototropo*.

I. Metilfenilidrazoni.

Li abbiamo ottenuti aggiungendo l'aldeide alla soluzione di metilfenil-idrazina in acido acetico diluitissimo. Cristallizzano tutti dall'alcool.

da Stobbe per i suoi fulgidi,



dove A è la forma più chiara, B la più scura.

Inoltre S. e L. non accennano nemmeno ad una eventuale azione del calore, la quale è pure generalissima, nel senso che ad una temperatura inferiore al punto di fusione la forma illuminata si trasforma nell'altra (punto di scoloramento). Osserviamo però che nel caso di S. e L., trattandosi di soluzione eterea, l'effetto del calore non potrebbe compiersi che in un brevissimo intervallo di temperatura.

Per tali contrasti a leggi finora senza eccezioni nel campo della fototropia, noi domandiamo: Si può ascrivere il fenomeno notato da S. e L. a tale campo? ed anzitutto, si può parlare di fototropia delle soluzioni?

La risposta a tale questione non può essere data in base alla sola definizione che della fototropia noi possediamo, quella di Marckwald, alla quale si sono riferiti tutti i ricercatori successivi, perchè è troppo imprecisa.

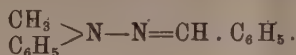
Marckwald (Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 140) propone il nome di fototropia per quegli effetti della luce su « certi cristalli », che portano ad un mutamento di colore che sparisce più o meno prontamente al cessare della causa. — Sembrerebbe dunque, basandosi su questa definizione, che Marckwald, ritenesse la fototropia propria dello stato cristallino: tanto più che nei casi da lui osservati ricollega esplicitamente il fenomeno alla forma cristallina, e tende a spiegarlo riferendosi a isomerie fisiche dipendenti da tale stato.

Osserviamo però che il materiale sperimentale sul quale poteva basarsi, era troppo poco perchè del fenomeno egli potesse dare una definizione precisa e tale che ne delimitasse nettamente il campo.

Come abbiamo già accennato, gli altri studiosi del fenomeno non tengono parola di ciò, all'infuori di Senier e Shephard (Journ. of the chem. Soc.-Trans., 95, 1944), i quali esprimono l'opinione che il fenomeno debba, con tutta probabilità, considerarsi legato alla stato solido, perchè allora si potrebbe darne forse una più facile interpretazione. E di questo va tenuto il debito conto.

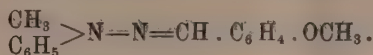
Eppure il fenomeno notato da S. e L., che ha con le sostanze fototrope comuni alcuni caratteri fondamentali, cioè il mutamento di colore per effetto della luce, la reversibilità, ed infine la stanchezza, può far pensare.

1. *Metilfenilidrazone della benzaldeide.*



Begli aghi gialli-paglierino, che fondono a 106°. È stato preparato per la prima volta da Elbers ⁽¹⁾ col P. F. 104°.5.

2. *Metilfenilidrazone dell'anisaldeide.*



Aghetti bianchi, fondenti a 115°. Bamberger e Pemsel ⁽²⁾ lo descrivono col P. F. 113°.5-114° (corr.).

3. *Metilfenilidrazone del cuminolo.*



Aghetti appena giallognoli. P. F. 54°. Non ci risulta precedentemente preparato.

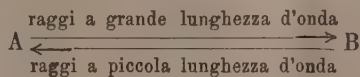
	Calcolato	Trovato
N %	11,11	11,19

Ora, date le cognizioni che al presente si hanno sull'argomento, noi domandiamo: Si può o no ascrivere alla fototropia il fenomeno osservato da S. e L. ?

È chiaro che la risposta a tale domanda è connessa alla risoluzione di queste due questioni:

1.° La fototropia è esclusiva dello stato solido, o si può ammettere che sia possibile anche pei liquidi e per le soluzioni ?

2.° Si può dire che si tratti ancora di fototropia quando la luce operasse un equilibrio



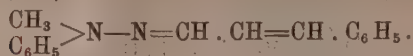
cioè in senso inverso a quello finora osservato ?

Noi non pretendiamo di risolvere tali quesiti. Ai valentissimi scienziati che si occupano di tali studi spetta di stabilire se le regole fin qui acquisite siano tali da doversi ritenere assolute, e quindi siano da definirsi come fototropi soltanto quei composti ai quali tutte queste leggi possano applicarsi; oppure se occorra attendere d'aver trovato le cause intime del fenomeno, prima di portare al campo alcuna limitazione, ritenendo per ora che fototropia debba chiamarsi il fenomeno per il quale certe sostanze solide, liquide o in soluzione, cambiano di colore per azione della luce e ritornano, all'oscuro, del colore primitivo.

⁽¹⁾ Liebig's Annalen, 227, 352.

⁽²⁾ Ber. d. d. chem. Gesell., 36, 363.

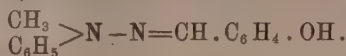
4. *Metilfenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*



Cristallizza in minutissimi aghi, di colore giallo intenso. P. F. 114°
Non ci è risultato noto.

	Calcolato	Trovato
N %	11.87	12.00

5. *Metilfenilidrazone dell'aldeide salicilica.*



L'abbiamo ottenuto in fogliette leggermente giallognole, fondenti a 74°.

Già preparato da Labhardt e v. Zembrguski ⁽¹⁾, che lo descrivono cristallizzato in aghi, di P. F. 71°.

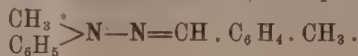
6. *Metilfenilidrazone del piperonal.*



Lunghi aghi piatti o fogliette leggermente gialle con *nuance* verdognola
P. F. 88°.

È stato preparato di Goldschmidt ⁽²⁾ col P. F. 85°.

7. *Metilfenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*



Cristallizza in fogliette splendenti, giallo-verdognole, untuose al tatto,
che fondono a 122°. Non ci risulta noto.

	Calcolato	Trovato
N %	12.50	12.45

8. *Metilfenilidrazone della vanillina.*



Begli aghi bianchi, fondenti a 122°. Non risulta precedentemente preparato.

	Calcolato	Trovato
N %	10.94	10.95

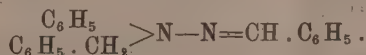
⁽¹⁾ Ber. d. d. chem. Gesell., 32, 3061.

⁽²⁾ Ber. d. d. chem. Gesell., 29, 2328.

II. Fenilbenzilidrazoni.

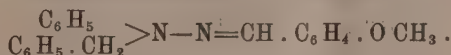
Li abbiamo preparati come i precedenti, aggiungendo l'aldeide alla soluzione acetica diluita della fenilbenzilidrazina.

1. Fenilbenzilidrazone della benzaldeide.



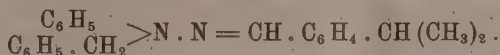
Dall'alcool in aghetti giallognoli che fondono a 110°. Philips (¹) lo descrive col P. F. 111°.

2. Fenilbenzilidrazone dell'anisaldeide.



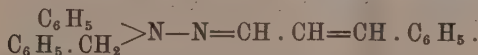
Già preparato da Minunni (²). Cristallizza dall'alcool in lunghi aghi appena giallognoli, fondenti a 130°.5.

3. Fenilbenzilidrazone del cuminolo.



Lunghi aghi bianchi, con leggera nuance gialla. P. F. 88°.5. Minunni (loc. cit.) l'ha ottenuto fondente a 89-90°.

4. Fenilbenzilidrazone dell'aldeide cinnamica.

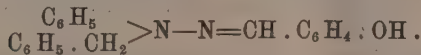


Poco solubile in alcool anche bollente, facilmente in benzolo caldo. Cristallizza da una miscela di alcool e benzolo in una polvere cristallina di colore giallo-citrino. Fonde a 167-168°.

Non ci è risultato noto.

	Calcolato	Trovato
N %	8.97	9.14

5. Fenilbenzilidrazone dell'aldeide salicilica.

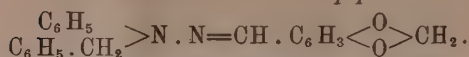


Aghi splendenti, leggermente gialli. P. F. 116°.5. Minunni (loc. cit.) dà il P. F. 117°.5.

(¹) Liebig's Annalen, 252, 289.

(²) Gazz. chim. ital., 27, 2, pag. 237.

6. *Fenilbenzilidrazone del piperonal.*

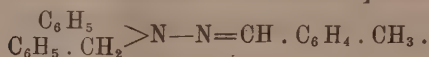


Aghetti splendenti, leggermente giallognoli, fondenti a 124°.

Non è stato precedentemente preparato.

	Calcolato	Trovato
N %	8.49	8.70

7. *Fenilbenzilidrazone dell'aldeide p-toluica.*



Lunghi aghi sericei, soffici, bianchi. P. F. 123-124°. Non risulta noto.

	Calcolato	Trovato
N %	9.33	9.38

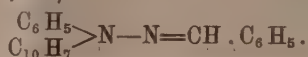
III. *Fenil-β-naftil-idrazoni.*

La fenil-β-naftil-idrazina, che non ci risulta in precedenza preparata, l'abbiamo ottenuta, secondo il procedimento di E. Fischer (¹), riducendo con zinco ed acido acetico la nitrosamina corrispondente, descritta da J. Streiff (²). Per le notevoli difficoltà di preparazione e per l'esiguo rendimento, non abbiamo potuto ottenere che piccola quantità di cloridrato, che non ci ha permesso di isolare e purificare l'idrazina libera per l'analisi.

Gli idrazoni furono preparati dalla soluzione acquosa del cloridrato con aggiunta di acetato sodico e delle rispettive aldeidi.

Nessuno di questi idrazoni ci risultò noto.

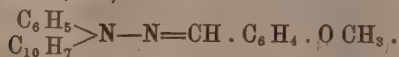
1. *Fenil-β-naftil-idrazone della benzaldeide.*



Dall'alcool in aghi ben formati, giallognoli, che fondono a 92-93°.

	Calcolato	Trovato
N %	8.69	8.99

2. *Fenil-β-naftil-idrazone dell'anisaldeide.*



Si ottiene dall'alcool in grossi aghi prismatici, leggermente colorati. P. F. 116-117°.

	Calcolato	Trovato
N %	7.95	8.01

(¹) Liebig's Annalen, 190, 174.

(²) Liebig's Annalen, 209, 159.

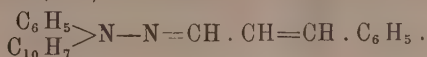
3. *Fenil-β-naftil-idrazone del cuminolo.*



Cristallizza dall'alcool in piccoli aghi bianchi, che fondono a 118°.

	Calcolato	Trovato
N %	7.69	7.84

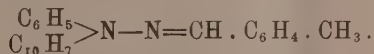
4. *Fenil-β-naftil-idrazone dell'aldeide cinnamica.*



Da benzolo ed alcool in minuti cristalli aghiformi, giallo-chiari, fondenti a 156°.

	Calcolato	Trovato
N %	8.05	8.26

5. *Fenil-β-naftil-idrazone dell'aldeide p-toluica.*



Dall'alcool cristallini ben formati, aghiformi, di color giallo. P. F. 154°.

Quest'idrazone fu ottenuto in quantità troppo piccola per poterne fare l'analisi.

E. M.



RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1913.

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo).

Matematica. — *Sopra equazioni integro-differenziali aventi i limiti costanti.* Nota del Socio VITO VOLTERRA ⁽¹⁾.

1. Ho avuto già occasione di trattare questo stesso soggetto in un'altra Nota pubblicata in questi Rendiconti, nella quale ho considerato le equazioni della forma

$$\sum_{i=1}^p \frac{\partial^2 u(x_1, x_2, \dots, x_p | t)}{\partial x_i^2} + \int_0^1 \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2 u(x_1, x_2, \dots, x_p | \tau)}{\partial x_i^2} f_i(t, \tau) d\tau = 0$$

in cui le funzioni $f_i(t, \tau)$ sono permutabili di 2^a specie e, dopo aver stabilito in generale il teorema di reciprocità analogo a quello di Green, ho più specialmente esaminato il caso in cui $p > 2$ è pari, che è il più semplice ⁽²⁾. Nel caso di p dispari, nel quale non può applicarsi il principio del passaggio da soluzioni rapporti di funzioni intere di equazioni differenziali alle soluzioni pure rapporti di funzioni intere delle equazioni integro-differenziali correlative, si può far uso di un metodo analogo a quello impiegato nel

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 7 luglio 1913.

⁽²⁾ *Equazioni integro-differenziali con limiti costanti.* Seduta del 22 gennaio 1911. Ho pure considerato equazioni integro-differenziali con limiti costanti nelle Note: *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali*, 20 febbraio 1910; *Sopra una proprietà generale delle equazioni integrali ed integro-differenziali*, 6 agosto 1911. L'anno scorso nelle mie lezioni alla Sorbona ho mostrato come quelle a nuclei simmetrici possano ricavarsi da questioni di calcolo delle variazioni.

§ 5 dell'altra mia Nota avente per titolo: *Sopra le funzioni permutabili di 2^a specie* ⁽¹⁾.

Mi permetto qui di trattare il caso di $p=3$ (giacchè gli altri casi di p dispari non offrono diversa difficoltà) cioè l'equazione

$$(I) \quad \Delta^2 u(t) + \int_0^1 \left\{ \frac{\partial^2 u(\tau)}{\partial x^2} f(t, \tau) + \frac{\partial^2 u(\tau)}{\partial y^2} \varphi(t, \tau) + \frac{\partial^2 u(\tau)}{\partial z^2} \psi(t, \tau) \right\} d\tau = 0$$

nella quale, per semplicità, ho soppresso di scrivere esplicitamente le variabili x, y, z da cui dipende la funzione u .

2. Tutto sta nel trovare una soluzione fondamentale di quella equazione che ho chiamato aggiunta della (I), la quale non differisce da essa che per una semplice trasposizione delle variabili t e τ in $f(t, \tau)$, $\varphi(t, \tau)$, $\psi(t, \tau)$ ⁽²⁾. Basterà dunque dare un metodo per trovare una soluzione fondamentale della (I).

Supponiamo f, φ, ψ permutabili di 2^a specie, e consideriamo dapprima l'equazione

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} (1 + z_1) + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} (1 + z_2) + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} (1 + z_3) = 0.$$

La sua soluzione fondamentale sarà

$$\begin{aligned} & \frac{c}{\sqrt{\frac{x^2}{1+z_1} + \frac{y^2}{1+z_2} + \frac{z^2}{1+z_3}}} = \\ & = \frac{c}{r} \sqrt{\frac{1 + (z_1 + z_2 + z_3) + (z_2 z_3 + z_3 z_1 + z_1 z_2) + z_1 z_2 z_3}{1 + \alpha^2(z_2 + z_3) + \beta^2(z_3 + z_1) + \gamma^2(z_1 + z_2) + \alpha^2 z_2 z_3 + \beta^2 z_3 z_1 + \gamma^2 z_1 z_2}} \end{aligned}$$

ove c è una costante e

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \alpha = \frac{x}{r}, \quad \beta = \frac{y}{r}, \quad \gamma = \frac{z}{r}.$$

Cominciamo dal costruire le funzioni

$$f + \varphi + \psi + \ddot{\varphi} \ddot{\psi} + \ddot{\psi} \ddot{f} + \ddot{f} \ddot{\varphi} + \ddot{f} \ddot{\varphi} \ddot{\psi} = \lambda(t, \tau)$$

$$\alpha^2(\varphi + \psi) + \beta^2(\psi + f) + \gamma^2(f + \varphi) + \alpha^2 \ddot{\varphi} \ddot{\psi} + \beta^2 \ddot{\psi} \ddot{f} + \gamma^2 \ddot{f} \ddot{\varphi} = \mu(t, \tau)$$

ove i doppi asterischi segnati sulle lettere f, φ, ψ denotano che le opera-

⁽¹⁾ Seduta del 23 aprile 1911.

⁽²⁾ *Equazioni integro-differenziali con limiti costanti*, § 2.

zioni sopra esse eseguite non sono moltiplicazioni, ma composizioni di seconda specie ⁽¹⁾.

Determiniamo quindi la funzione $\nu(t, \tau)$ tale che

$$\frac{1 + \ddot{\lambda}}{1 + \ddot{\mu}} = 1 + \nu,$$

ossia in modo che

$$\lambda = \mu + \nu + \ddot{\mu} \ddot{\nu}.$$

Essa si otterrà risolvendo l'equazione integrale

$$\lambda(t, \tau) - \mu(t, \tau) = \nu(t, \tau) + \int_0^1 \mu(t, \xi) \nu(\xi, \tau) d\xi.$$

Basterà ora considerare l'equazione integrale di 2° grado

$$\sqrt{1 + \ddot{\nu}} = 1 + \pi,$$

cioè

$$1 + \nu = (1 + \ddot{\pi})^2,$$

ossia

$$\nu = 2\pi + \ddot{\pi}^2,$$

che può scriversi

$$\nu(t, \tau) = 2\pi(t, \tau) + \int_0^1 \pi(t, \xi) \pi(\xi, \tau) d\xi$$

e, se ci riesce ad ottenere $\pi(t, \tau)$ permutabile, insieme alle sue derivate rispetto a x, y, z , con f, g, ψ , sarà

$$(II) \quad \frac{F(t) + \int_0^1 F(\tau) \pi(t, \tau) d\tau}{r}$$

la soluzione fondamentale richiesta, ove $F(t)$ è una funzione arbitraria di t , indipendente da x, y, z .

⁽¹⁾ Ho adottato qui gli asterischi, invece dei punti di cui avevo fatto uso nelle Note precedenti.

3. Noi faremo uso adesso del metodo delle sostituzioni permutabili applicato nella Nota precedentemente citata ⁽¹⁾. Abbiassi la sostituzione

$$A = \begin{Bmatrix} a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1n} \\ a_{21}, a_{22}, \dots, a_{2n} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ a_{n1}, a_{n2}, \dots, a_{nn} \end{Bmatrix} = T^{-1} \begin{Bmatrix} A_1, 0, 0, \dots, 0 \\ 0, A_2, 0, \dots, 0 \\ 0, 0, A_3, \dots, 0 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ 0, 0, 0, \dots, A_g \end{Bmatrix} T^{(2)},$$

ove T è una sostituzione a determinante diverso da zero e

$$A_i = \begin{Bmatrix} a_i, 0, 0, \dots, 0 \\ a'_i, a_i, 0, \dots, 0 \\ a''_i, a'_i, a_i, \dots, 0 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ a_i^{(h_i)}, a_i^{(h_i-1)}, a_i^{(h_i-2)}, \dots, a_i \end{Bmatrix}, \quad (h_1 + h_2 + \dots + h_g = n).$$

Noi denoteremo con B, C, L, M, ... delle sostituzioni perfettamente analoghe alla A in cui però le $a_{is}, a_i, a'_i, a''_i, \dots, A_i, \dots$ sono rispettivamente sostituite dalle lettere $b_{is}, b_i, b'_i, b''_i, \dots, B_i, \dots$, oppure $c_{is}, c_i, c'_i, c''_i, \dots, C_i, \dots$ ecc., rimanendo la stessa la sostituzione T e non alterandosi i numeri $h_1, h_2, h_3, \dots, h_g$. Tutte le sostituzioni A, B, C, ... saranno fra loro permutabili e le funzioni

$$\begin{aligned} f &= \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n a_{rs} \alpha_r(t) \alpha_s(\tau) \\ \varphi &= \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n b_{rs} \alpha_r(t) \alpha_s(\tau) \\ \psi &= \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n c_{rs} \alpha_r(t) \alpha_s(\tau) \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

ove $\alpha_1(t), \alpha_2(t), \dots, \alpha_n(t)$ sono funzioni normalizzate, saranno permutabili fra loro.

Noi prenderemo le funzioni f, φ, ψ della equazione (I) date dalle espressioni precedenti, supponendo le T, A_i, B_i, C_i indipendenti da x, y, z .

⁽¹⁾ Sopra le funzioni permutabili di 2ª specie.

⁽²⁾ Secondo una notazione di cui ho fatto uso in altri miei lavori questa sostituzione può scriversi ancora $T^{-1} \left\{ \prod_{i=1}^g A_i \right\} T$.

È evidente allora che avremo

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n l_{r, i} \alpha_r(i) \alpha_i(r)$$

$$\mu = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_{r, i} \alpha_r(i) \alpha_i(r)$$

$$\nu = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n n_{r, i} \alpha_r(i) \alpha_i(r)$$

$$\pi = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n p_{r, i} \alpha_r(i) \alpha_i(r)$$

e fra le sostituzioni corrispondenti passeranno le relazioni

$$A_i + B_i + C_i + B_i C_i + C_i A_i + A_i B_i + A_i B_i C_i = L_i$$

$$\alpha^2 B_i + C_i + \beta^2 C_i + A_i + \gamma^2 A_i + B_i + \alpha^2 B_i C_i + \beta^2 C_i A_i + \gamma^2 A_i B_i = M_i$$

$$(1 - L_i)(1 + M_i)^{-1} = 1 - N_i$$

ove con 1 si rappresenta la sostituzione identica, cioè

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

In altri termini

$$1 - N_i = \left[\alpha^2(1 + A_i)^{-1} + \beta^2(1 + B_i)^{-1} + \gamma^2(1 + C_i)^{-1} \right]^{-1}$$

Finalmente sarà

$$N_i = 2P_i + P_i^2$$

ossia

$$(1 + P_i)^2 = 1 + N_i$$

4. È facile con semplici operazioni algebriche calcolare gli elementi delle sostituzioni P_i . Infatti posto dapprima

$$\alpha^2(1 + A_i)^{-1} + \beta^2(1 + B_i)^{-1} + \gamma^2(1 + C_i)^{-1} = 1 - Q_i$$

si avrà

$$1 + q_i = \frac{\alpha^2}{1 + a_i} + \frac{\beta^2}{1 + b_i} + \frac{\gamma^2}{1 + c_i}$$

$$q'_i = -\frac{a'_i \alpha^2}{(1 + a_i)^2} - \frac{b'_i \beta^2}{(1 + b_i)^2} - \frac{c'_i \gamma^2}{(1 + c_i)^2}$$

$$q''_i = \alpha^2 \left(-\frac{a''_i}{(1 + a_i)^3} + \frac{a'^2_i}{(1 + a_i)^2} \right) +$$

$$+ \beta^2 \left(-\frac{b''_i}{(1 + b_i)^2} + \frac{b'^2_i}{(1 + b_i)^3} \right) + \gamma^2 \left(-\frac{c''_i}{(1 + c_i)^2} + \frac{c'^2_i}{(1 + c_i)^3} \right)$$

quindi

$$1 + n_i = \frac{1}{\frac{\alpha^2}{1 + a_i} + \frac{\beta^2}{1 + b_i} + \frac{\gamma^2}{1 + c_i}}$$

$$n'_i = -\frac{q'_i}{(1 + q_i)^2}$$

$$n''_i = -\frac{q''_i}{(1 + q_i)^2} + \frac{q'^2_i}{(1 + q_i)^3}$$

Finalmente

$$1 + p_i = \sqrt{1 + n_i} = \sqrt{\frac{1}{\frac{\alpha^2}{1 + a_i} + \frac{\beta^2}{1 + b_i} + \frac{\gamma^2}{1 + c_i}}}$$

$$p'_i = \frac{n'_i}{2\sqrt{1 + n_i}}$$

$$p''_i = \frac{1}{2\sqrt{1 + n_i}} \left(n''_i - \frac{n'^2_i}{4(1 + n_i)} \right)$$

Basterà dunque che siano

$$1 + a_i, 1 + b_i, 1 + c_i > 0$$

perchè le p_i, p'_i, p''_i, \dots possano senz'altro ottenersi, ed esse saranno determinate prendendo positivi tutti i radicali che figurano nelle formule precedenti.

Da queste quantità possono ricavarsi le p_{is} , quindi π ed è evidente che essa e le sue derivate rispetto a x, y, z saranno permutabili con f, φ, ψ .

La soluzione fondamentale (II) assumerà quindi la forma

$$\frac{F(t) + \sum_{i=1}^n \sum_{r=1}^n p_{is} k_s \alpha_i(t)}{r},$$

ove

$$k_s = \int_0^1 \alpha_s(x) F(x) dx,$$

onde il problema propostoci sarà risoluto.

Si può esaminare abbastanza facilmente la estensione al caso di $n = \infty$.

Patologia vegetale. — Ancora sulla « moria del castagno (mal dell'inchostro) » in risposta al sig. dott. L. Petri. Nota dei Socio GIOVANNI BRIOSI e di RODOLFO FARNETI.

Rispondendo a due Note del sig. dott. Lionello Petri, pubblicate nei Rendiconti di codesta R. Accademia, noi criticavamo il suo modo di vedere sopra l'eziologia del *Male dell'inchostro* dei castagni e specialmente il fatto di ritenere egli che la malattia si dovesse ad una infezione della regione del colletto e delle grosse radici, prodotta, secondo l'autore, dall'*Endothia radicalis*, come combattevamo la affermazione che il *Coryneum* che noi avevamo sperimentalmente dimostrato essere la causa del male, invece non vi prendesse parte, o solo in via affatto secondaria.

Il dott. Petri ora ⁽¹⁾, risponde in una nuova Nota, che è « assolutamente » arbitrario il volergli attribuire l'opinione che il *Male dell'inchostro* sia « prodotto dall'*Endothia radicalis* ».

« L'aver trovato », dice egli « che l'*Endothia radicalis*, sviluppandosi « alla base del tronco o anche sulle grosse radici, può precedere il *Coryneum* « e favorirne anzi l'attacco sulla chioma dell'albero, ciò non equivale ad « affermare essere l'*Endothia* la causa della malattia. Una simile affermazione sarebbe in aperta contraddizione coi risultati delle mie stesse ricerche ».

Per certo non è sempre facile cogliere il pensiero ultimo e sicuro di questo autore che talora divaga e spesso sembra indeciso, ma noi abbiamo proceduto colla massima sincerità e crediamo di non aver errato; poichè abbiamo riportato le sue stesse parole, trascrivendo lunghissimi brani del suo

⁽¹⁾ Considerazioni critiche sulla malattia del castagno detta dell'inchostro. Atti Acc. Lincei. Rendiconti, vol. XXII, fasc. 7°.

lavoro, del resto i lettori confrontando la prima Nota del dott. Petri ⁽¹⁾ e la nostra risposta ⁽²⁾, potranno vedere se noi abbiamo *arbitrariamente* attribuito al dott. Petri una tale opinione.

Ad ogni modo noi prendiamo atto ben volentieri della sua nuova dichiarazione e per conto nostro non ci occuperemo più di detta *Endothia*, od almeno sino a quando il dott. Petri non ritornasse ad incolparla di essere la causa diretta od indiretta del *male dell'inchostro* o di altri gravi malanni dei castagni.

Il dott. Petri ritiene che le cose da lui esposte, e da noi di già confutate, « rendano giustificato il ricercare da quali cause derivi la preliminar « alterazione della parte sotterranea, alterazione che *evidentemente* costituisce « la condizione *predisponente* all'infezione del *Coryneum* e di altri funghi « disseccatori dei rami ».

Ma poi più avanti egli dichiara: « *mi sono proposto di stabilire se « l'infezione della base del tronco, che sempre precede il disseccamento dei « rami, fosse preceduta a sua volta da un'alterazione delle radici. E i « risultati per ora ottenuti, e resi noti intorno a quest'ultimo argomento, « sono ben lungi dall'escludere che la causa prima della malattia risieda « in una alterazione parassitaria delle radici* ».

Facciamo notare che questo identico problema, di una alterazione cioè parassitaria predisponente nelle radici, era stato posto dal Ducomet ⁽³⁾ fino dal maggio 1911; dopo la pubblicazione delle nostre tre prime Note.

Noi avremmo compreso che il dott. Petri fosse entrato in questa questione con un utile contributo di fatti nuovi per risolverla, ma non comprendiamo come egli ora semplicemente la riproponga di nuovo in nome proprio tacendo del Ducomet che l'aveva formulata due anni prima, e nulla aggiunga del suo.

Il dott. Petri infatti dati nuovi non sembra di possederne poichè fa la seguente confessione: « *Per me le cause patogene che pongono i castagni « nelle condizioni di essere attaccati da questi deboli parassiti sono ancora « completamente ignote* ».

Ora, se l' *Endothia radicalis* più non entra, come ammette con la sua nuova dichiarazione il Petri, nella produzione della moria dei castagni, quale nuovo contributo porta egli allo studio di tale malattia? Nessuno. Infatti il resto che egli afferma sulle radici, era di già stato detto e ripetuto non solo dal Ducomet ma da quasi tutti gli autori che dal 1870 in poi si sono

⁽¹⁾ *Ricerche sulla malattia del castagno detta dell'inchostro*. Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, fasc. 11°.

⁽²⁾ *A proposito d'una Nota del dott. Leonello Petri sulla moria dei castagni (Mal dell'inchostro)*. Rend. Acc. Lincei, vol. XXII, fasc. 6°.

⁽³⁾ V. Ducomet, *Travaux de la Station de physiologie et pathologie végétales*. In Annales de l'École nationale d'agriculture de Rennes, tom. V, 1911.

occupati del Male dell'inchiostro. E ciò noi dimostreremo nella revisione critica e cronologica della bibliografia sull'argomento che pubblicheremo nel lavoro definitivo, opinione che noi abbiamo dimostrato errata e causa del disguido delle numerose ricerche fatte da molti sperimentatori.

Il dott. Petri scrive anche che: « le ripetute inoculazioni, eseguite con « conidi ed ascopore su giovani piante di castagno sane, hanno avuto sempre « esito negativo »; ma non dice se queste inoculazioni siano state fatte da lui e quando, e tace infatti sulle circostanze di luogo e di tempo nelle quali egli le avrebbe eseguite.

Cita invece il Ducomet che ha fatto inoculazioni in Francia con esito negativo, ma ad esse il Petri attribuisce un valore che il Ducomet stesso a loro non dà.

Infatti il patologo francese (¹), con sincerità scientifica, dichiara: « Il « serait imprudent de faire actuellement état de ces résultats négatifs. Au « moment où nos essais ont été faits, nos connaissances sur le lien et le « moment de l'infection étaient à peu près nulles ».

E più sotto il Ducomet dimostra anzi la speranza di riescirvi tentando in altro modo l'esperienza: « *peut-être nous conduiront-elles à un résultat positif* ». Segno che egli dubitava di non essersi messo nelle condizioni necessarie e volute.

E si noti che mentre ciò scriveva non aveva ancora veduto la nostra quarta Nota sulla riproduzione artificiale della malattia: « À l'heure où nous « écrivions ces lignes, nous ignorions le résultat des expériences entreprises « par les savants italiens ».

E dopo aver appreso i nostri nuovi risultati, il Ducomet (²) lealmente dichiara: « La réalité du parasitisme est dès lors démontrée. Il est vrai que « les expériences dont il s'agit ne visent que le parasitisme traumatique. « Il reste encore à démontrer la réalité du parasitisme des extrémités. Tout « ce que l'on peut affirmer à l'heure actuelle, c'est que à la suite de blessures (³) du tronc, le *Melanconis* est capable de déterminer la mort du « châtaignier ».

Prima di finire facciamo altresì osservare che il rimprovero che ci fa il dott. Petri, di avere noi ritenuto esauriente la nostra *unica* prova d'inoculazione, è pure fatto a sproposito poichè nella nostra quarta Nota (⁴) è detto che le nostre esperienze furono eseguite nel 1909, e furono ripetute sopra

(¹) Ducomet, op. cit., pag. 23.

(²) Ducomet, op. cit., pag. 24.

(³) Queste *blessures* non sono altro che punture da noi fatte con la siringa di Pravaz.

(⁴) *Nuove osservazioni intorno alla moria dei castagni (mal dell'inchiostro) e la sua riproduzione artificiale*, in Atti dell'Istit. Botanico di Pavia, serie 2^a, vol. XIV, giugno 1911.

giovani piante nel 1910. Ora poi possiamo aggiungere che nuovi esperimenti di riproduzione artificiale della malattia imprendemmo anche nel 1911 in due diverse e lontane località, e che le risultanze hanno ancora confermato pienamente quanto ottenemmo colla prima esperienza.

Molte altre cose potremmo osservare e rispondere al sig. dott. Petri e ribattere ad una ad una le cose da lui dette; ma a quale prò polemizzare?

Quando nella scienza le polemiche non apportano luce di fatti nuovi ben controllati e precisi è superfluo continuarle; esse si risolverebbero in un inutile perdita di tempo.

Chimica fisica. — *Proprietà chimiche e chimico-fisiche del succo di muscoli striati e lisci.* Nota II. *Contenuto in proteine del succo e rapporti fra granuli (miosina) sospesi, e mioproteina sciolta* ⁽¹⁾. Nota del Corrisp. F. BOTTAZZI e del dott. G. QUAGLIARIELLO ⁽²⁾.

In un lavoro precedente ⁽³⁾ si rileva, che il contenuto totale in proteina del succo muscolare è quasi sempre assai piccolo e inferiore a quello del siero del sangue degli stessi animali. Esso, infatti, variava da un minimo di 2,67 % (muscoli lisci) a un massimo di 4,530 % (muscoli striati), lasciando da parte l'unico valore alto, trovato nel succo di muscoli striati di Dentex, che fu di 11,10 %. Essendo inverosimile che un così basso contenuto in proteine del succo dipendesse da basso contenuto dei muscoli in proteine spremibili al torchio idraulico, nacque in noi il sospetto che esso dipendesse piuttosto dal procedimento di triturazione delle masse muscolari, poichè la pressione, alla quale il succo è spremuto, raggiunge sempre lo stesso valore massimo, per successivi eguali aumenti graduali in ogni caso.

Dalle medesime ricerche risulta, inoltre, che nel succo muscolare spremuto al torchio idraulico di Buchner da muscoli freschissimi tritati in guisa da ridurli in una pasta per quanto era possibile omogenea, si trova una proteina sciolta, che abbiamo chiamato *mioproteina*, e un'altra, detta *miosina*, sospesa in forma di granuli minutissimi, invisibili al microscopio nel succo fortemente centrifugato, ma visibilissimi all'ultramicroscopio. Ora noi abbiamo tentato, colle presenti ricerche, di risolvere, sia il problema della separazione dei due materiali, basandoci sulle loro proprietà ampiamente descritte nel

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di fisiologia di Napoli.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 16 luglio 1913.

⁽³⁾ F. Bottazzi e G. Quagliariello, Arch. intern. di fisiol., vol. XII, pp. 236, 289 e 409 (1912); ved. anche: Rendic. R. Accad. Lincei, serie 5^a, vol. XXI, 2° sem., pag. 493 (1912).

citato lavoro, e della determinazione della proporzione in cui si trovano presenti in ciascuno dei succhi ottenuti, come anche l'altro che riguarda il contenuto in proteine totali del succo muscolare.

Naturalmente, avendo fatto in tutto otto esperimenti, non abbiamo trascurato di determinare, degli otto succhi ottenuti (3 di muscoli striati di cani, 4 di muscoli di bue, 1 di muscoli di cavallo), oltre al contenuto totale in proteine e al contenuto in materiale granulare per cento di carne e per cento di proteine totali, anche il peso specifico, la conduttività elettrica, il tempo di deflusso per lo stesso viscosimetro e sempre alla stessa temperatura, il contenuto in azoto totale, il residuo secco e le ceneri.

Per risolvere il primo problema, abbiamo provato a variare notevolmente la quantità e la qualità della *sabbia di quarzo*, che si aggiunge alla poltiglia muscolare quale la si ottiene dal tritacarne prima di pestarla nel mortaio, senza variare molto la quantità di *polvere di diatomee* (Kieselguhr), che da ultimo si aggiunge alla pasta, già contenente la sabbia di quarzo, per un'ulteriore e definitiva pestatura.

Il succo muscolare, cioè il liquido che si ottiene spremendo al torchio idraulico la pasta formata di muscolo tritato e di sabbia di quarzo e polvere di diatomee, ha evidentemente una composizione assai complessa e variabile. Esso risulta in parte della linfa che imbeve le strutture colloidali del muscolo, tanto quelle che costituiscono la sostanza muscolare propriamente detta, quanto le strutture connettivali ed elastiche di sostegno (perimisio esterno ed interno, sarcolemmi ecc.); e in parte del contenuto fluidificato delle fibre muscolari. I sarcolemmi essendo, come si sa, membrane elastiche assai resistenti, si comprende che, spremendo a una certa pressione una massa di fibre muscolari quasi tutte integre, si otterrebbe principalmente un succo contenente la linfa che imbeve queste fibre, e oltre ad essa una certa quantità di contenuto di fibre muscolari, propriamente di quelle il cui sarcolemma sarebbe stato rotto dalla stessa spremitura. Se invece il sarcolemma è rotto e tagliuzzato durante la pestatura da quei minutissimi e taglientissimi coltelli che sono i granellini della sabbia di quarzo e della polvere di diatomee, si comprende che all'atto della spremitura il contenuto delle fibre passerà nel succo in tanto maggior quantità, quanto maggiore sarà stato il numero dei sarcolemmi rotti. Di conseguenza, poichè è nell'interno delle fibre muscolari che si trovano proteine in concentrazione relativamente alta (più alta che nel siero del sangue), si comprende che il succo muscolare dovrà essere tanto più ricco in proteine quanto più e quanto in maggior numero rotte e tagliuzzate sono state le fibre muscolari.

Mantenendo approssimativamente costante la durata della pestatura in mortaio, abbiamo, dunque, scelto una sabbia di quarzo (di Kahlbaum) più fine di quella usata nelle nostre ricerche precedenti, e ne abbiamo fatto variare la quantità agginata, da un minimo di grammi 100 a un massimo di grammi 370 per 100 grammi di poltiglia di muscoli tritati al tritacarne, mentre la polvere di diatomee variò, da un minimo di grammi 7 a un massimo di grammi 11 per 100 grammi di poltiglia muscolare⁽¹⁾. La pressione massima esercitata sulla pasta fu sempre la stessa, cioè di 350 atmosfere indicate dal manometro (500 atmosfere circa in corrispondenza dell'asse dello stantuffo), la quale fu raggiunta in ogni caso gradatamente, cioè per aumenti successivi di 50 atmosfere. Il succo

(¹) Si noti, che la sabbia di quarzo essendo molto pesante e la polvere di diatomee invece molto leggera, alla grande differenza nel peso fra le due polveri aggiunte non corrisponde un'eguale differenza nel volume.

muscolare totale fu raccolto in vasi asciutti e subito pesato, per poter fare la determinazione del rendimento (quantità in peso di succo ottenuto per 100 grammi di carne). Quindi fu centrifugato per 1 ora a 4000 giri al minuto nella grande centrifuga del Laboratorio di fisiologia; raccolto in altro vaso asciutto, e conservato nella ghiacciaia, finchè non furono eseguite tutte le ricerche e le determinazioni sopra indicate.

Per quanto riguarda il secondo problema, procedemmo nel seguente modo.

Dalle nostre ricerche precedenti risulta, che il materiale granulare contenuto nel succo se ne separa, sia spontaneamente o per dialisi, ma in un tempo relativamente assai lungo; come anche quando si riscalda il succo a bagno-maria a una temperatura dai 35° ai 50° C, ma in questo modo assai più rapidamente. Non avevamo, quindi, da esitare, e scegliemmo, per accelerare il processo di agglutinazione dei granuli, la temperatura di 48° C., come quella che era sufficientemente alta per determinare la totale agglutinazione in un tempo relativamente breve (circa 30'), ma non tanto alta da provocare la coagulazione della mioproteina sciolta, la quale non s'inizia, in modo apprezzabile, se non oltre i 55° C.

Avremmo potuto anche diluire il succo originale con soluzione 1% di cloruro sodico, al fine di accelerare sempre più la precipitazione dei granuli diminuendo la viscosità del liquido di sospensione; ma, dopo qualche tentativo, ci attenemmo al procedimento più semplice del riscaldamento del succo originale, per non alterare la composizione chimica di questo.

Riscaldato il succo a temperatura costante di 48° C. per 30', lo lasciammo raffreddare spontaneamente, e quindi buttammo su un filtro di peso noto la poltiglia. Tolto via il filtrato limpidissimo (che, per altro, presentò sempre all'ultramicroscopio un certo numero di granuli brillanti sfuggiti all'agglutinazione e alla filtrazione), lavammo abbondantemente il precipitato sul filtro con soluzione 1% di NaCl, al fine di sottrarre ai granuli ogni traccia di mioproteina (non si può lavare da principio con acqua distillata, perchè questa precipita la mioproteina). Quando il filtrato non presentava più tracce di proteina coagulabile al calore o dimostrabile coi più sensibili reagenti delle sostanze proteiche, incominciammo a lavare il precipitato sul filtro con acqua distillata, e continuammo finchè il filtrato non desse più col nitrato d'argento la reazione di cloro. Il precipitato, insieme col filtro, era quindi disseccato nella stufa a 120° C. fino a costanza di peso, quindi pesato definitivamente: sottratto il peso del filtro, si aveva così il peso del materiale granulare secco contenuto in una quantità nota di succo muscolare originale; la differenza era costituita dagli altri materiali sciolti nel succo, principalmente dalla mioproteina. Conoscendo il residuo secco totale del succo, e il contenuto di questo in ceneri totali, sottraendo queste da quello, si aveva il contenuto del succo in materie organiche (principalmente proteine); e si poteva anche calcolare quanta parte del residuo secco totale, diminuito delle ceneri, spettasse al materiale granulare.

Nella seguente tabella sono raccolti i dati numerici da noi ottenuti. Dall'esame di essi risulta quanto segue:

TABELLA I.

Num. delle espe- rienze	Data	Animale	Sabbia di Quarzo	Polvere di Diatomee	Rendi- mento % gr. carne	Peso specifico	K ₂₅	t ₂₅	Proteine			Azoto . totale % gr.	Residuo secco % gr.	Caneri % gr.
			% gr. carne	totali % gr.					precipitabili a 48°C.					
									% gr. carne	% gr. prot. totali				
I	1913, III, 1	Bue	140	11	52.3	1.042	0.0132	6'35"	6.98	—	—	1.48	11.7	—
II	" III, 3	Cane	240	10	37.7	1.046	0.0109	8'11"	9.54	5.98	61	1.80	15.2	—
III	" III, 10	"	370	11	32.7	—	—	—	9.14	—	—	—	14.93	1.43
IV	" III, 26	"	250	7	43.3	—	—	—	7.99	—	—	—	12.4	1.20
V	" IV, 5	Cavallo	240	9	51.1	1.043	0.0113	5'53"	8.42	3.83	45	—	13.3	1.27
VI	" IV, 12	Toro	135	10	57.4	—	—	—	5.32	2.29	43	1.40	10.2	—
VII	" IV, 19	"	140	10	57.7	1.041	0.0126	4'19"	6.73	2.42	36	1.64	12.1	—
VIII	" V, 10	"	100	11	41.3	—	0.0125	4'13"	6.86	2.26	33	1.45	10.6	—

1. Nelle nostre ricerche il contenuto in sostanze proteiche totali di tutti i succhi esaminati è risultato sempre, e spesso notevolmente superiore a quello trovato da noi nelle precedenti ricerche. Esso ha variato da un minimo di 5,32 a un massimo di 9,54 %. Particolarmente degno di nota è il fatto, che il contenuto maggiore in sostanze proteiche da noi trovato (7,99-9,14-9,54 %) corrisponde a quegli esperimenti, nei quali fu adoperata una maggiore quantità di quarzo (gr. 240-370) per 100 gr. di carne muscolare tritata. È anche vero, però, che un contenuto di sostanze preteiche relativamente alto (6,86-6,98 %) fu trovato altresì in casi, nei quali fu adoperata una quantità di sabbia di quarzo notevolmente minore (100-140 gr. per 100 gr. di poltiglia muscolare). Può darsi, quindi, che non solo la quantità, ma anche la qualità, cioè la maggior finezza della sabbia da noi usata in queste esperienze, influisca sul contenuto in proteine del succo muscolare. C'è poi un altro fattore, che non deve trascurarsi, e questo è la durata della pestatura e la forza con cui si pesta; fattore che, come è facile intendere, non può mantenersi costante. Comunque sia, si può supporre che, ove si raggiungesse una proporzione *optimum* fra sabbia di quarzo assai fine e poltiglia muscolare, e la pestatura fosse fatta in modo e per un tempo tale da determinare la rottura e il massimo sminuzzamento di tutte le fibre muscolari, si otterrebbe un succo muscolare ancora più ricco di sostanze proteiche che non sia il più ricco fra quelli da noi ottenuti.

Abbiamo ricordato sopra, che fra i succhi da noi preparati precedentemente, uno solo, il IX^o, fu trovato straordinariamente ricco di proteine. Se si considera, però, che durante la spremitura poté appena essere raggiunta la pressione di 50 atmosfere, perchè a pressioni maggiori la carta avvolgente la pasta si rompeva, si comprende che il detto succo doveva contenere frammenti di fibre muscolari sfuggite per le lacerazioni del filtro, e che a ciò deve essere attribuito l'abnorme contenuto in proteine, e non a proteine sciolte o sospese in forma di granuli ultramicroscopici. Nè vale il dire che anche questo succo fu centrifugato. Data la grande viscosità del succo, i piccoli frammenti di fibre muscolari rimasero certamente in grande numero sospesi. Nel nostro lavoro, infatti, si legge: « Le suc centrifugé, mais il se montra trouble, même après centrifugation prolongée » (loc. cit., pag. 295).

Non fu, dunque, tanto la bassa pressione, quanto la lacerazione del filtro, che determinò l'uscita d'un succo più concentrato; e la maggior concentrazione era dovuta a frammenti di fibre muscolari passati per il filtro rotto, non a maggior contenuto in miosina e mioproteina del succo.

Noi abbiamo già dimostrato che il succo spremuto alla pressione di 50 atmosfere è più ricco di proteine di quello spremuto successivamente a 350 atmosfere dalla stessa pasta muscolare, e ne abbiamo anche dato le ragioni (loc. cit. pp. 301-302). Ma le differenze, che del resto si trovano

anche nei risultati di esperimenti analoghi fatti da André ⁽¹⁾ su organi vegetali, sono piccole e non paragonabili con quella che noi trovammo fra il succo di muscoli di Dentex e il succo di altri animali.

2. Ma il fatto più importante, che risulta dalle presenti ricerche, consiste nella possibilità di separare i due materiali proteici, onde è quasi interamente costituita la totalità delle sostanze proteiche del succo muscolare. Il metodo per la separazione è, come sopra è detto, semplicissimo; e si fonda sulla insolubilità dei granuli sospesi nel succo, fatti di miosina, sia in soluzioni di sali neutri come in acqua distillata. Naturalmente, date le dimensioni ultramicroscopiche dei granuli elementari, è inevitabile la perdita di una certa quantità di materia granulare, durante le filtrazioni, per quante volte si faccia passare il liquido filtrato per lo stesso filtro, poichè l'agglutinazione dei granuli in grani e grumi di dimensioni microscopiche o macroscopiche non è mai completa. Forse, se avessimo voluto agevolare l'agglutinazione termica con qualche reagente chimico, per es. con una traccia di acido o con poca soluzione concentrata di un sale neutro, o con tutti questi reagenti insieme, avremmo ottenuto risultati più somiglianti nei vari esperimenti. Ma non si volle far ciò, principalmente perchè noi ci eravamo anche prefisso lo scopo di adoperare le masse granulari così raccolte e insieme unite per ricerche di composizione chimica e chimico-fisiche da fare su esse in seguito, e quindi evitammo l'aggiunta di sostanze, che sarebbero state certamente in parte trattenute per assorbimento o per combinazione chimica dai granuli, dai quali perciò sarebbe stato poi difficile eliminarle.

Per le dette ragioni, i valori da noi ottenuti sono da ritenersi solo come approssimativi. Esaminando, ora, questi valori, si vede che la massa granulare costituisce dal 33 al 61 % delle proteine totali contenute nel succo; essa presenta, dunque, variazioni quasi del doppio, che, almeno in parte, debbono essere dovute a cause d'errore inerenti al metodo. Se, però, si tralascia il valore più alto, che è anche unico, del 61 %, gli altri valori presentano variazioni assai minori, cioè dal 33 al 45 %. Tuttavia, può essere anche invocata un'altra causa della differenza di contenuto in materiale granulare dei vari succhi: essa è la provenienza di questi, sia per quanto riguarda la specie animale, come per quanto si riferisce alla specie dei muscoli spremuti. Dai valori ottenuti risulta che i muscoli di toro sono quelli che danno la minor quantità relativa di materiale granulare per 100 di proteine; viene poi la muscolatura di cavallo, e finalmente quella di cane, che dà la quantità maggiore. Ora, i succhi muscolari di cane sono sempre più concentrati (contenuto in proteine totali: 7,99-9,54 % di succo) di quelli

(1) G. André, *Sur la composition des sucs végétaux extraits des tiges et des feuilles*. Compt. Rend. Acad. d. Sc. de Paris, tom. 144, pag. 276 (1907). Ved. anche: Ibidem, tom. 145, pag. 1349 (1907).

di bue o di toro. D'altro canto, può darsi benissimo che nei muscoli striati di bue o di toro, animali caratterizzati da movimenti lentissimi, le fibrille striate, dalle quali noi supponemmo che il materiale granulare derivi, siano più scarse di numero, relativamente al sarcoplasma, che non siano nei muscoli dei cani, i cui movimenti sono, come ognuno sa, agili e lenti.

Non molte, nè sistematiche sono le ricerche istologiche, che sono state fatte sulla fibrillatura degli elementi muscolari nelle diverse specie di mammiferi, ma si sa che differenze notevoli esistono, a tale riguardo. Noi abbiamo, però, il modo di risolvere il problema, se vi sono muscoli che danno un succo notevolmente più ricco di materiale granulare, ed altri che ne danno uno meno ricco; e se la differenza, ove realmente esistesse, fosse dovuta al fatto che le fibre dei primi, in confronto con quelle dei secondi, contenessero per unità di superficie di sezione un numero di miofibrille maggiore, relativamente al sarcoplasma.

I muscoli rossi sono, come si sa, più ricchi di sarcoplasma, i muscoli chiari, più ricchi di miofibrille. Ora noi ci proponiamo, appunto, di ottenere succhi di muscoli rossi e di muscoli bianchi di una stessa specie di animali, per es. di conigli, o di polli; succhi preparati nelle identiche condizioni (con la stessa quantità di sabbia di quarzo, pestatura di eguale durata e intensità, pressioni identiche ecc.), per vedere se il loro contenuto in proteine totali per cento di succo, e il contenuto di questo in materiale granulare per cento di proteine, sia lo stesso o differente.

Intanto non crediamo debba senz'altro ammettersi come casuale il fatto, che il minimo contenuto in proteine totali e in materiale granulare spetti sempre ai succhi di muscoli di bue, e il massimo al succo muscolare di cane; come non può non impressionare la corrispondenza del minor contenuto in materiale granulare col carattere lento e pigro dei movimenti del bue, e il maggiore con l'agilità e prestezza delle contrazioni muscolari del cane.

Una differenza analoga nel carattere dei moti muscolari si riscontra fra il rospo (*Bufo vulgaris*) e la rana (*Rana esculenta*). Ebbene, si sa che i muscoli del primo sono prevalentemente rossi, e, quindi, più ricchi di sarcoplasma; mentre quelli della rana sono prevalentemente bianchi e più ricchi di miofibrille striate.

Un'altra indagine, che può gettar luce sul problema, e che non abbiamo potuto sinora fare, ma che faremo certamente in seguito, è quella di confrontare il contenuto in materiale granulare del succo di muscoli striati col contenuto in materiale granulare del succo di muscoli lisci dello stesso animale. Noi abbiamo già dimostrato che succo contenente granuli ultramicroscopici si può ottenere in grande quantità dai muscoli retrattori del pene di bue, cioè da muscoli lisci tipici, che si possono avere dal macello a chilogrammi. Dovendosi supporre che le miofibrille siano relativamente scarse nei muscoli lisci, il succo di questi dovrebbe presentare un contenuto in mate-

riale granulare scarso per cento di proteine totali. Le indagini che ci proponiamo fare a questo proposito, diranno se tale supposizione sia esatta.

3. Dalla tabella risulta, inoltre, che il rendimento in succo variò da un minimo di 32,7 a un massimo di 57,7 grammi per 100 grammi di carne spremuta; e che il peso specifico dei succhi presentò piccolissime oscillazioni: minimo 1,041; massimo 1,046. Il massimo peso specifico corrisponde al succo più concentrato; il minimo, a uno dei meno concentrati. Nessuna relazione, invece, può scorgersi fra il rendimento e la concentrazione proteica dei vari succhi.

4. La viscosità (più precisamente, il tempo di deflusso dei vari succhi sempre per lo stesso capillare viscosimetrico e alla stessa temperatura) decorre parallelamente al contenuto in proteine totali; il che s'intende agevolmente, senz'altro commento.

5. Facilmente intelligibile è anche il fatto, che il contenuto in azoto totale e in residuo secco e in ceneri varia parallelamente al contenuto in proteine totali.

6. Se dal residuo secco si sottrae il contenuto in proteine totali, si ha una differenza che è notevolmente superiore al contenuto in ceneri totali. Per es., nell'esperimento III, essendo il residuo secco = 14,93 %, e il contenuto proteico = 9,14 %, si ha una differenza = 5,79 %, mentre il contenuto in ceneri è solamente 1,43 %. La differenza fra queste due ultime cifre, che è di gr. 4,36 %, non può essere interamente imputata a perdite verificatesi durante l'incinerazione. Essa è imputabile, in massima parte, alle sostanze organiche non proteiche (glicogeno, glicosio e altri idrati di carbonio, grassi e lipoidi, urea, creatina, basi puriniche e altre sostanze estrattive), contenute in ogni succo muscolare.

Il materiale da noi raccolto in notevole quantità durante queste ricerche è stato utilizzato per indagini chimico-fisiche, i cui risultati saranno prossimamente pubblicati.

Matematica. — *Sulla configurazione delle curve situate sopra quadriche, e, in particolare, sulla configurazione delle curve algebriche sghembe col massimo numero di circuiti.* Nota I ⁽¹⁾, di MARGHERITA BELOCH, presentata dal Corrisp. G. CASTELNUOVO.

1. In questa Nota espongo i risultati di alcune mie ricerche sulla configurazione delle curve algebriche sghembe. Partendo da un teorema dimostrato da Hilbert sulla configurazione delle curve algebriche piane col massimo numero di circuiti ⁽²⁾, ed estendendolo alle curve algebriche sghembe col massimo numero di circuiti, situate, come è noto ⁽³⁾ sopra superficie del secondo ordine, sono stata condotta allo studio della configurazione di una curva algebrica sghemba *qualsiasi*, situata sopra una superficie del secondo ordine, giungendo così a risultati molto più generali.

Nei teoremi che andrò enunciando, le dimostrazioni dirette sono quasi evidenti, mentre ciò che mi è costato più fatica a stabilire sono i teoremi inversi, cioè le dimostrazioni dell'esistenza effettiva dei diversi tipi di configurazioni presi in esame.

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 1° luglio 1913.

⁽²⁾ Ossia « Una curva algebrica piana d'ordine n , priva di singolarità, col massimo numero di circuiti, può avere al più $\frac{n-2}{2}$ o $\frac{n-3}{2}$ circuiti (secondo che n è pari o dispari) disposti in modo che il primo racchiuda tutto il secondo, questo racchiuda tutto il terzo, e così di seguito, il penultimo racchiuda tutto l'ultimo » (ved. Hilbert: *Reelle Züge algebraischer Curven*, Math. Ann. XXXVIII).

Si può facilmente dimostrare, con un procedimento simile a quello adoperato da Hilbert, che un teorema analogo vale anche per una curva che non abbia il massimo numero di circuiti, cioè:

Una curva algebrica qualsiasi, d'ordine n , priva di singolarità, non può avere più di $\frac{n}{2}$ o $\frac{n-1}{2}$ circuiti (secondo che n è pari o dispari) disposti in modo che il primo racchiuda tutto il secondo, questo tutto il terzo, e così di seguito, il penultimo racchiuda tutto l'ultimo. Se la curva ha esattamente $\frac{n}{2}$ circuiti (n pari) o $\frac{n-1}{2}$ circuiti (n dispari) disposti in tal modo, non vi potrà essere alcun circuito ulteriore se n è pari; ve ne sarà uno solo (e d'ordine dispari) se n è dispari. Esistono effettivamente curve di questo tipo.

⁽³⁾ Halphen, Bull. de la Soc. math. de France, vol. II, pag. 45; Noether, *Zur Grundlegung der Theorie der algebraischen Raumcurven*, Crelle's Journal, vol. 93°, pag. 293.

2. Ricordata la definizione di circuiti chiusi d'ordine pari e d'ordine dispari ⁽¹⁾, e supposto che i circuiti siano tracciati sopra una quadrica, divido i primi ulteriormente in due categorie, secondo che si possano o no ridurre ad un punto per deformazione continua senza uscire dalla superficie. Nel primo caso, il *circuito* lo chiamo d'ordine pari di *1ª specie*; nel secondo caso, d'ordine pari di *2ª specie*.

Si vede facilmente che ogni circuito il quale, considerato come taglio, spezzi la connessione della superficie, è di *1ª specie*, e viceversa; mentre ogni circuito il quale, considerato come taglio, non ne spezzi la connessione, è di *2ª specie* e viceversa.

È evidente che due circuiti di specie diversa non si potranno mai ridurre l'uno all'altro per deformazione continua, senza uscire dalla superficie.

3. Ogni circuito chiuso, tracciato sopra una quadrica a punti ellittici, è di ordine pari di *1ª specie*. Invece sopra una quadrica a punti iperbolici esistono tanto circuiti di *1ª specie* quanto di *2ª specie*, i primi seganti le rette della superficie in un numero pari di punti, i secondi in un numero dispari di punti.

Finalmente, sopra le quadriche a punti parabolici (coni e cilindri), tutti i circuiti seganti le generatrici in un numero pari di punti sono di *1ª specie*, e non esistono circuiti di *2ª specie* propriamente detti, sebbene esistano circuiti seganti le generatrici in un numero dispari di punti. Questi si possono tutti per deformazione continua, ridurre al vertice del cono senza uscire dalla superficie. Per distinguerli, li chiamo *circuiti monocentrici*.

Curve situate sopra quadriche a punti ellittici.

4. *Data sopra una quadrica a punti ellittici (p. es. ellissoide) una curva algebrica sghemba qualsiasi, d'ordine n (necessariamente pari), priva di singolarità, si può facilmente dimostrare che essa non può avere più di $\frac{n}{2}$ circuiti (di 1ª specie) disposti in modo che si possano tutti ridurre ad uno stesso punto per deformazione continua, restando sulla superficie e senza che essi si attraversino mai durante la deformazione. Basta infatti condurre un piano per due punti dei circuiti estremi della serie di circuiti considerata e contare il numero delle intersezioni di questo piano con la curva.*

⁽¹⁾ Standt, *Geometrie der Lage*, § 12, pag. 153.

Ho dimostrato, applicando il metodo delle piccole variazioni, che esistono effettivamente sulla quadrica curve algebriche d'ordine n , prive di singolarità, con $\frac{n}{2}$ circuiti disposti nel modo detto. In questo caso la curva non ha circuiti ulteriori.

5. Supponendo, in particolare, che la curva abbia il massimo numero di circuiti, ossia $\frac{1}{4}(n-2)^2 + 1$ ⁽¹⁾ senza difficoltà si dimostra, che, se $n \geq 6$, essa non può avere più di $\frac{n}{2} - 1$ circuiti riducibili tutti ad uno stesso punto per deformazione continua, restando sulla superficie e senza che essi si attraversino mai durante la deformazione.

Ho provato anche qui l'esistenza di curve algebriche d'ordine n , prive di singolarità, col massimo numero di circuiti, tra cui $\frac{n}{2} - 1$ disposti nel modo detto.

I circuiti disposti in questo modo, cioè riducibili tutti ad uno stesso punto per deformazione continua, restando sulla superficie e senza che essi si attraversino mai durante la deformazione, si possono chiamare *circuiti omocentrici tra loro*.

(È evidente che due circuiti tracciati sulla superficie sono sempre omocentrici tra loro).

Curve situate sopra quadriche a punti parabolici.

6. Data sopra una quadrica a punti parabolici (cono o cilindro) una curva sgheмба qualsiasi, d'ordine n , priva di singolarità, tra i circuiti della curva vi potrà essere un sol circuito d'ordine dispari (e questo per n dispari), perchè, supposto che ve ne potessero essere p. es. due, passerebbero tutti e due per il vertice del cono, che quindi sarebbe punto doppio per la curva, mentre per ipotesi la curva è priva di singolarità.

I circuiti d'ordine pari della curva saranno, come ho già osservato, o di 1^a specie oppure monocentrici.

7. Tracciato un circuito chiuso d'ordine pari di 1^a specie sopra la quadrica, esso divide la superficie in due regioni S_1, S_2 : dirò *esterna* al circuito quella S_2 che contiene il vertice del cono; *interna* l'altra S_1 .

Si può osservare che ogni generatrice del cono passante per un punto della regione S_1 interna al circuito sega il circuito stesso in punti reali, mentre ciò non avviene necessariamente per tutte le generatrici passanti per punti della regione esterna S_2 .

(1) Hilbert, *Reelle Züge algebraischer Curven*. Math. Ann., XXXVIII.

8. Fondandomi su questa proprietà, ho dimostrato il teorema:

Per una curva sghemba qualsiasi (e quindi anche col massimo numero di circuiti) d'ordine n ($n \geq 4$), priva di singolarità, tracciata sopra una quadrica a punti parabolici, il numero dei circuiti d'ordine pari di 1^a specie, disposti in modo che il primo sia tutto situato nella regione interna al secondo, questo sia tutto situato nella regione interna al terzo e così di seguito, il penultimo sia tutto situato nella regione interna all'ultimo, non può superare il massimo intero contenuto in $\frac{n}{4}$.

Applicando il metodo delle piccole variazioni, si prova, con qualche elaborazione, che esistono sulla quadrica curve d'ordine n prive di singolarità, aventi una serie di circuiti di 1^a specie disposti nel modo detto, in numero uguale al massimo intero contenuto in $\frac{n}{4}$.

9. Passando ai circuiti d'ordine pari *monocentrici*, senza difficoltà si vede che una curva d'ordine n dispari, priva di singolarità, situata sopra una quadrica a punti parabolici, non può avere alcun circuito monocentrico, perchè ogni circuito monocentrico supposto esistente segherebbe il circuito d'ordine dispari della curva almeno in un punto che sarebbe doppio per la curva, mentre questa, per ipotesi, è priva di singolarità.

Per n pari, osservando che la curva sega ogni generatrice della superficie in non più di $\frac{n}{2}$ punti reali, facilmente si vede che il numero m dei circuiti monocentrici della curva non può superare $\frac{n}{2}$.

Ora, delle intersezioni reali della curva con una generatrice della superficie (in numero pari o dispari insieme con $\frac{n}{2}$), un numero pari viene assorbito dalle eventuali intersezioni con circuiti di 1^a specie: quindi risulta che m sarà della forma $m = \frac{n}{2} - 2s$ (con s numero intero ≥ 0). Distinguendo i casi $n = 4v$ e $n = 4v + 2$, si ha per conseguenza che, per $n = 4v$, il numero m dei circuiti monocentrici sarà pari; per $n = 4v + 2$ invece, sarà dispari.

Senza difficoltà si dimostra che se la curva d'ordine n (pari) ha esattamente $\frac{n}{2}$ circuiti monocentrici, essa non potrà avere circuiti ulteriori; ed esistono effettivamente curve d'ordine n del tipo detto, composte di $\frac{n}{2}$ circuiti monocentrici.

10. Da questa proprietà segue, senz'altro, che nel caso in cui la curva d'ordine n (pari ≥ 6) abbia il massimo numero di circuiti, ossia $\frac{1}{4}(n-2)^2 + 1$,

il numero dei circuiti monocentrici non può superare $\frac{n}{2} - 2$. Ho dimostrato che esistono effettivamente curve di questo tipo con $\frac{n}{2} - 2$ circuiti monocentrici.

Facendo un calcolo semplicissimo, si trova, inoltre che *una curva d'ordine n (pari o dispari) priva di singolarità, col massimo numero di circuiti, situata sopra una quadrica a punti parabolici, ha sempre un numero pari di circuiti di 1^a specie.*

11. Tornando ad una curva qualsiasi d'ordine n priva di singolarità, situata sopra una quadrica a punti parabolici, e supposto che essa abbia m (> 0) circuiti monocentrici (quindi n pari), ed abbia inoltre una serie di l circuiti di 1^a specie, disposti in modo che il primo sia tutto contenuto nella regione interna al secondo, questo sia tutto contenuto nella regione interna al terzo e così di seguito, il penultimo sia tutto contenuto nella regione interna all'ultimo, senza difficoltà si trova che tra i numeri m ed l deve sussistere la relazione

$$2m + 4l \leq n.$$

Curve situate sopra quadriche a punti iperbolici.

12. Sopra una quadrica a punti iperbolici esistono, come ho già osservato, tanto circuiti d'ordine pari di 1^a specie, quanto circuiti d'ordine pari di 2^a specie.

Tracciato un circuito d'ordine pari di 1^a specie sopra la quadrica, esso, considerato come taglio, divide la superficie in due regioni S_1, S_2 : una, S_2 , nella quale si possono immaginare tracciati per intero dei circuiti d'ordine dispari; l'altra, S_1 , in cui ciò non è possibile. Dirò *esterna* al circuito la regione S_2 , *interna* al circuito la regione S_1 .

Si può osservare, che ogni retta della superficie condotta per un punto della regione S_1 , interna al circuito, sega il circuito stesso in almeno due punti reali, mentre nella regione esterna S_2 vi possono essere punti, per cui passano rette della superficie non seganti il circuito in alcun punto reale.

13. Ciò posto, con procedimenti analoghi a quelli adoperati per le curve situate sopra quadriche a punti parabolici, ho dimostrato i seguenti teoremi:

Per una curva sghemba qualsiasi (e quindi anche per una curva col massimo numero di circuiti), d'ordine n . ($n \geq 4$), priva di singolarità, tracciata sopra una quadrica a punti iperbolici, il numero l dei circuiti d'ordine pari di 1^a specie, disposti in modo che il primo sia tutto situato nella regione interna al secondo, questo sia tutto situato nella regione interna al terzo, e così di seguito, il penultimo sia tutto situato nella regione interna all'ultimo, non può superare il massimo intero contenuto

in $\frac{n}{4}$. Esistono effettivamente sulla quadrica curve d'ordine n . ($n \geq 4$), prive di singolarità, aventi una serie di circuiti di 1^a specie, disposti nel modo detto, in numero uguale al massimo intero contenuto in $\frac{n}{4}$.

14. Passando ai circuiti d'ordine pari di 2^a specie, si vede che, se una curva priva di singolarità, situata sopra una quadrica a punti iperbolici, possiede circuiti d'ordine pari di 2^a specie, non potrà avere alcun circuito d'ordine dispari; e viceversa.

Quindi, una curva d'ordine n , dispari, priva di singolarità, situata sopra una quadrica a punti iperbolici, non può avere alcun circuito di 2^a specie.

Se l'ordine n della curva è pari, si dimostra che il numero dei circuiti di 2^a specie non può superare $\frac{n}{2}$. Esistono effettivamente curve di ordine n (pari) con $\frac{n}{2}$ circuiti di 2^a specie e nessun circuito ulteriore.

15. Dicendo k_1 il numero delle intersezioni reali della curva d'ordine n con le rette dell'un sistema della quadrica, e k_2 ($\geq k_1$) il numero delle intersezioni reali della curva con le rette dell'altro sistema (dove $k_1 + k_2 \leq n$ è evidentemente pari o dispari insieme con n), facilmente si vede che il numero m dei circuiti di 2^a specie (supposti esistenti: quindi n pari) sarà pari o dispari insieme con k_1 (e quindi k_2), e sarà $m \leq k_1$. Vuol dire che, in particolare, per k_1 dispari (e n pari), esisterà certamente almeno un circuito di 2^a specie.

16. Se $m = 0$, si dimostra che, per n pari, la curva sega tanto le rette dell'un sistema quanto quelle dell'altro sistema della quadrica in un numero pari di punti: ossia saranno k_1 e k_2 pari, mentre per n dispari la curva sega le rette dell'un sistema in un numero pari di punti, e quelle dell'altro sistema in un numero dispari di punti.

Inoltre si dimostra che tutti i circuiti d'ordine dispari della curva (sia n pari o dispari) segano le rette di uno stesso sistema della superficie in un numero dispari di punti, le rette dell'altro sistema in un numero pari (anche nullo) di punti ⁽¹⁾.

17. Tornando al caso $m > 0$ (n pari), e supponendo che il numero dei circuiti della curva sia massimo, si ha (per n pari) $k_1 = \frac{n}{2}$ ⁽²⁾, e dalle proprietà enunciate si deduce:

⁽¹⁾ Per il caso che la curva abbia il massimo numero di circuiti, confronta Hilbert, loc. cit.

⁽²⁾ Hilbert, loc. cit.

Una curva d'ordine n , priva di singolarità, col massimo numero di circuiti, situata sopra una quadrica a punti iperbolici, se n è dispari, non può avere alcun circuito di 2^a specie; se invece n è pari ($n \geq 6$), potrà avere circuiti di 2^a specie in numero m pari (≥ 0) per $n = 4r$, dispari (≥ 1) per $n = 4r + 2$. Questo numero non potrà superare $\frac{n}{2} - 2$. Per n pari e $m > 0$, la curva non avrà circuiti d'ordine dispari. Esistono effettivamente curve d'ordine n pari ($n \geq 6$) del tipo detto, con $\frac{n}{2} - 2$ circuiti di 2^a specie.

Inoltre il numero dei circuiti di 1^a specie della curva (sia per n pari, sia per n dispari) sarà sempre pari (≥ 0).

18. Tornando ad una curva qualsiasi d'ordine n , priva di singolarità, situata sopra una quadrica a punti iperbolici, e supposto che essa abbia $m (> 0)$ circuiti di 2^a specie (quindi n pari), e che tra i circuiti residui di 1^a specie vi sia una serie di l circuiti disposti in modo che il primo sia tutto contenuto nella regione interna al secondo, questo sia tutto contenuto nella regione interna al terzo, e così di seguito il penultimo sia tutto contenuto nella regione interna all'ultimo, tra i numeri l ed m deve sussistere la relazione

$$m + 2l \leq k_1 \leq \frac{n}{2},$$

dove k_1 ha lo stesso significato come sopra.

19. Nel caso in cui n è dispari e in cui la curva abbia d circuiti d'ordine dispari e supponiamo che tra i circuiti residui di 1^a specie vi sia una serie di l circuiti, disposti nel modo detto sopra, tra l e d si ha la relazione

$$d + 4l \leq n.$$

20. Se la curva ha il massimo numero di circuiti, si trova una disuguaglianza ancora più espressiva: basta proiettare la curva sopra un piano da un punto della quadrica situato nella regione interna al primo dei circuiti della serie considerata, e seguire un procedimento analogo a quello adoperato da Hilbert ⁽¹⁾ per trovare un limite per il numero d dei circuiti d'ordine dispari d'una curva col massimo numero di circuiti. Così senza difficoltà si trova:

$$d + 2l \leq k_1.$$

⁽¹⁾ Hilbert, loc. cit.

Ora, siccome la curva ha il massimo numero di circuiti, per n pari è $k_1 = \frac{n}{2}$, per n dispari $k_1 = \frac{n \pm 1}{2}$ ⁽¹⁾; e, staccando i casi,

$$n = 4v, \quad n = 4v + 1, \quad n = 4v + 2, \quad n = 4v + 3,$$

si trova:

Una curva d'ordine n , ($n \geq 6$), priva di singolarità, situata sopra una quadrica a punti iperbolici, e avente il massimo numero di circuiti, tra cui una serie di l (≥ 1) circuiti disposti in modo che il primo sia situato tutto nella regione interna al secondo, il secondo tutto nella regione interna al terzo, e così di seguito il penultimo tutto nella regione interna all'ultimo, non potrà avere più di d circuiti d'ordine dispari:

$$d \leq 2v - 2l, \quad (l \geq 1), \quad \text{per } n = 4v. \quad (v \geq 2)$$

$$d \leq 2v + 1 - 2l, \quad (l \geq 1), \quad \text{per } n = 4v + 1, \quad (v \geq 2)$$

$$d = 0, \quad \text{per } n = 4v + 2 \quad (2)$$

$$d \leq 2v + 1 - 2l, \quad (l \geq 1), \quad \text{per } n = 4v + 3, \quad (v \geq 1).$$

.

21. I risultati che formano l'argomento di questa Nota si possono estendere alle curve situate sopra coni e rigate d'ordine n ; estensione di cui mi sto ora occupando.

Matematica. — *Su un teorema relativo agli integrali doppi.*
Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio S. PINCHERLE ⁽³⁾.

Nel 1907 io avevo enunciato in questi Rendiconti un teorema che riduce il calcolo di un integrale superficiale a quello di un integrale doppio (iterato).

In una Nota recente ho enunciato il teorema reciproco, senza avvertire che nel 1909 (questi Rendiconti, 2° sem.) il prof. Tonelli aveva, a proposito di alcune sue ricerche *Sull'integrazione per parti*, dato un teorema, che è affatto equivalente a quello da me enunciato soltanto ora.

Credo quindi mio dovere riprodurre qui l'enunciato del prof. Tonelli:

Una funzione $f(x, y)$ misurabile superficialmente, per cui esista

$$\int_a^x dx \int_b^y |f(x, y)| dy,$$

è integrabile superficialmente; e per essa vale la

$$\int_a^x dx \int_b^y f(x, y) dy = \int_a^x \int_b^y f(x, y) dx dy = \int_b^y dy \int_a^x f(x, y) dx.$$

⁽¹⁾ Hilbert, loc. cit.

⁽²⁾ Hilbert, loc. cit.

⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 13 luglio 1913.

Storia delle scienze. — *L'origine della salsedine del mare e Vannoccio Biringuccio*. Nota di ALDO MIELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ ⁽¹⁾.

La questione dell'origine della salsedine del mare è stata lungamente dibattuta fra gli scienziati, e già agitata dai naturalisti greci, è ancora oggetto di discussione fra gli oceanografi ed i geologi. E così vediamo alcuni che reputando che il sale provenga dal disfacimento delle rocce e che sia apportato al mare dai fiumi basano su un tal fatto dei calcoli per stabilire l'età della terra ⁽²⁾; ed altri, invece, che perseguendo una teoria magmatica, tornano ad ammettere come originaria la salsedine del mare ⁽³⁾.

Notevole, per il risveglio ed il riacutizzarsi delle discussioni su questo proposito, è il meraviglioso periodo del Rinascimento, determinato dal sorgere del nuovo metodo sperimentale e dal connubio con esso dell'umanesimo e della lotta contro l'aristotelismo scolastico. Questo periodo, per quello che riguarda l'oceanografia, è stato ottimamente tratteggiato da Roberto Almagià in un suo studio su *Il primo scritto italiano di oceanografia* ⁽⁴⁾ e che si riferisce principalmente alla *Relatione del mare* (1599) di Giovanni Botero (1553-1617). Non è mio compito di rifare ora una tale trattazione, solamente voglio cercare di colmare una lacuna nella storia di un tale argomento riportando quello che in proposito è stato scritto da Vannoccio Biringuccio (1480-1539). Si comprende facilmente come questo autore, per l'indole chimica della sua *De la Pirotechnica* ⁽⁵⁾, sia generalmente sconosciuto ai geografi; è doveroso però ricordare chi, dopo Leonardo da Vinci ⁽⁶⁾, ha trattato un tale soggetto con quel sano criterio naturalistico e sperimentale che distingue questo grandissimo scienziato senese, i meriti del quale non sono stati ancor

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 15 luglio 1913.

⁽²⁾ Vedi M. P. Rudzki, *L'âge de la terre*, Scientia, XIII (1913), pag. 161.

⁽³⁾ Vedi Krummel, *Lehrbuch der Ozeanographie*, Stuttgart, 1907, I, pp. 224-226.

⁽⁴⁾ Nel *Bollettino della Società Geografica Italiana*, 4 VII (1906), pag. 322. Vedi in proposito anche la parte che si riferisce al mare nello studio pubblicato dallo stesso autore, *Le dottrine geofisiche di Bernardino Telesio in Scritti di geografia e di storia della geografia concernenti l'Italia pubblicati in onore di Giuseppe dalla Vedova*, Firenze, 1908.

⁽⁵⁾ Prima edizione (postuma) a Venezia, 1540. Dell'ultima edizione, pubblicata a mia cura, con note, esce ora il primo volume (che comprende i primi due libri) presso la Società Tipografica Editrice Barese, Bari, e come parte della collezione *Classici delle Scienze e della Filosofia*.

⁽⁶⁾ In Richter, *The literary works of L.*, London, 1883, vol. II, §§ 946 e 947. Riportato da me in nota nell'ultima edizione del libro di Biringuccio al cap. 8 del Lib. II.

riconosciuti come la loro importanza lo richiederebbe. Ha contribuito a questo fatto la mancanza, fin ora lamentata, di un'edizione facilmente accessibile e comprensibile, e il salire in gran fama di scienziati stranieri che hanno dopo di lui coltivato lo stesso suo campo, ma che trovarono nei loro compatriotti amorosi curatori delle proprie glorie, mentre fra noi l'opera di Biringuccio andava in dimenticanza.

Credo che la miglior cosa sia di riportare qui l'intero passo che ci interessa (Libr. II, cap. 8) e che fu scritto verso gli anni 1531-34⁽¹⁾.

Dopo aver descritto il metodo usato per ottenere il sale dalle acque marine, Biringuccio soggiunge: « Sopra a che pensando a questo m'è nato un pensiero di volervi dire secondo la mia oppenione, donde tal salsedine ne l'acqua marina potesse nascer, anchor ch'io so che da le persone dotte per la mia pocha autorità non mi sarà approvata, nè io anchor ve la dirò per cosa ferma, essendo stato detto dal divinissimo Aristotile e da tanti altri valentissimi homini, l'oppenione de quali, come credo che sapiate, è che li razzi solari sieno che disseccchino et abruciano certe parti de la terra e le elevino in alto, quali poi, cadendo in mare, generano la sua salsedine. A le quali parole per esser dette da chi sanno non mi contra appongo, ma è ben vero che per le medesime ragioni non comprendo perchè tanti laghi et acque ferme, che sonno infra terra, non diventan, come le marine, salse, che per esser mancho quantità e non mancho sottoposte al poter de razzi solari, o quelle de l'Oceano o quelle che son nel mar Caspio, e tanti altri mari, dovrebbero anchor loro esser salse. Dipoi ancho non comprendo bene perchè si trovi in un luogo il mare esser più salso che in un altro. Per il che vo pensando che tal cosa facilmente proceda da propria natura di terra, così salsa, e che, per esserne in molti luochi sotto l'acque marine, lo dia tal salmacità, e questo mel fan dire molte ragioni, e massime quando mi metto avanti a gli occhi de la mente tanti monti con tanti vari terreni, con tanti colori e sapori che son da le acque del mare vetati e recoperti, infra li quali non dubito che così come ancho ne sonno infra terra con miniere di sale purissimo, che in mar anchor esser non ne possino; e di questo me ne fa anchor testimonio l'havere inteso che in Cipri si cava peschando sale⁽²⁾ nel fondo del mare fatto, e similmente il detto mare colle commotioni de l'onde, come arena il gitta a riva, nel paese, come dice Plinio, de Barriani. Ma quante son le provintie che d'altro sal non si serveno che di sal di cave di monti, nè altro artificio v'hadoperano che l'opera del cavarlo, et a più confirmation di questo, oltre agli altri luochi che vi si potrebben dire, vi dirò di quello che mi ricordo haver veduto a Halla nel ducato d'Austria... ».

(¹) Sull'epoca nella quale furono composti i primi due libri della *Pirotechnia*, vedi, nell'edizione da me curata, la nota relativa a Baldassarre Peruzzi al cap. 14 del Libr. II.

(²) Plinio, XXXI, 39.

Il passo non richiede molti commenti storici. La teoria è qui esposta in modo chiaro e piano, e, pur concordando, nell'essenza, con quella emessa da Leonardo da Vinci, non mi pare che da essa possa derivare. L'accenno simile che si trova in Cardano ⁽¹⁾ può essere stato preso dal libro di Biringuccio; ed a questo proposito ricorderò come il Cardano ricopiò quasi a lettera dall'autore senese, quello che egli riporta intorno all'aumento di peso che si ottiene durante la calcinazione del piombo, ed intorno alla spiegazione di questo fenomeno ⁽²⁾. Rimane quindi come merito grande di Biringuccio il fatto di avere per primo o fra i primi:

a) Combattuto così in questo punto come in molti altri quel principio assoluto di autorità che cercava di soffocare la nuova rinascita del pensiero. Si noti in proposito come il nostro autore tratti frequentemente con finissima ironia così il *divinissimo* Aristotele, come le teorie oscure e cervelotiche dei *filosofi* e degli alchimisti, ai quali egli contrappone spesso quello che possono provare i *pratici*;

b) Di aver rilevato, come Leonardo, che la teoria aristotelica avrebbe dovuto necessariamente portare anche alla salsedine dei laghi, fiumi, ecc.;

c) Di avere recisamente affermato e mostrato che il sale proviene dalla soluzione di depositi di *terre salse*. Questi, come esistono entro le viscere delle montagne non ricoperte dalle acque, possono trovarsi ancora nelle zone la conoscenza diretta delle quali ci è vietata, essendo esse ricoperte dal mare. Questa idea, fecondissima, permette poi di risalire alla teoria che riconosce nel disfacimento delle varie rocce l'origine del cloruro sodico e di quegli altri sali che concorrono a formare i grandi depositi sedimentari delle varie epoche geologiche.

Il confronto con le teorie posteriori, sia con quelle di origine più metafisica di Bernardino Telesio, o con quelle eminentemente pratiche del geniale Palissy ⁽³⁾, così come con le altre emesse dal Botero e citate dall'Almagià nel suo lavoro, ci mostra che per un lungo periodo noi non troviamo nulla di nuovo o di importante che sia stato aggiunto all'esposizione chiara e semplice di Vannoccio Biringuccio. E così il merito di un valido contributo al progresso della geografia fisica, si aggiunge agli innumerevoli altri che il nostro grande senese ha conquistato nei campi vastissimi della chimica, della mineralogia, e dell'arte pratica della metallurgia e delle fusioni.

⁽¹⁾ *De subtilitate*, Libr. II, 1^a ediz. Norimbergae, 1550, pag. 79.

⁽²⁾ Vedi nella nuova edizione di Biringuccio (Bari, 1913) la nota 8 al cap. 4 del Libr. I.

⁽³⁾ Nei *Discours admirables* (1580). Cito fra altro il passo (B. Palissy, *Oeuvres*, Paris, 1880, pag. 200): « Ceux qui soustiennent une telle opinion n'y entendent rien: parce qu'il est plustost à croire que le sel de la mer vient de la terre, y estant porté tant par les eaux des rivières qui se rendent en icelle, que par les flots impétueux qui frappent violemment contre les rochers et terres salées ».

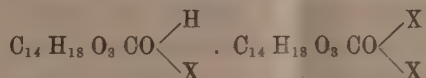
Chimica. — *Azione degli alogeni sull'artemisina* ⁽¹⁾. Nota di E. RIMINI e T. JONA, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Allo scopo di porre in evidenza eventuali analogie tra la santonina e l'artemisina, abbiamo studiato come questa reagisca cogli alogeni conoscendosi nulla in proposito.

Si è così osservato che soltanto col bromo e coll'iodio si comportano in modo identico, purchè si operi in determinate condizioni ed in presenza dei rispettivi idracidi.

Difatti due molecole di artemisina unendosi con tre atomi dell'alogeno, danno origine a prodotti nei quali due atomi alogenici si trovano allo stato attivo ed uno sotto forma di idracido. Queste sostanze sono così instabili che, per semplice contatto con acqua fredda, rigenerano l'artemisina.

Non si tratta quindi di prodotti di sostituzione nè di vera addizione, bensì di sali doppi di ossonio corrispondenti a quelli ottenuti colla santonina di Wedekind e Koch ⁽³⁾ e rappresentabili colla formola:



L'artemisina si comporterebbe in tal modo come sostanza satura, mentre è ben noto come non possa ritenersi tale per la sua instabilità alla prova di Baeyer e per la facilità colla quale, come noi abbiamo dimostrato ⁽⁴⁾, addiziona idrogeno in presenza di palladio colloidale, per dare la tetraidro-artemisina.

Oltre al composto di tipo ossonio, essa dà, col bromo, un prodotto di sostituzione: la monobromoartemisina, che si prepara in condizioni ben diverse della monobromosantonina ⁽⁵⁾.

Col cloro, l'artemisina comportandosi in modo differente che col bromo e collo jodio, non dà prodotti di addizione di carattere ossonico. Noi abbiamo preparato due cloroderivati, è peraltro da tener presente che bastano talvolta

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica-farmaceutica e tossicologica della R. Università di Pavia.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia l'8 luglio 1913.

⁽³⁾ Berichte d. deut. Chem. Ges. 1905, 38, 429.

⁽⁴⁾ Rendiconti Soc. Chim. ital., serie 2^a, vol. V, fasc. III; Chemisches Zentralblatt, 1913, I, 1773.

⁽⁵⁾ Berichte d. deut. Chem. Ges. 41 (1908) 359-366.

differenze non sempre apprezzabili nelle condizioni d'esperienza per ottenere un prodotto piuttostochè un altro od anche miscele difficilmente purificabili.

Bibromuro-bromidrato d'artemisina. — Alla soluzione di gr. 2 di artemisina in 10 cc. di acido acetico glaciale, si aggiungono gr. 1.2 dello stesso acido saturo di HBr e gr. 0.6 di bromo sciolti in 3 cc. di acido acetico. Dopo pochi minuti si filtra rapidamente, si lava con acido acetico glaciale, si secca nel vuoto su cloruro di calcio e idrato di potassio.

Tardando a filtrare, la sostanza che si è depositata, si ridiscioglie nè è più possibile ricavarla. Siccome la sostanza è instabile, assai più del corrispondente derivato della santonina, e perde bromo assumendo un colore più chiaro, è necessario analizzarla non oltre 4 ore dalla precipitazione.

Si presenta sotto forma di minutissimi cristalli rossi splendenti che a 94° si decompongono con vivo sviluppo di gas. È assai solubile in alcool, quasi insolubile in etere, in benzolo e in acqua, colla quale perde bromo per dare una sostanza che, dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dal benzolo, si mostra identica all'artemisina. Questa si riottiene più rapidamente allo stato puro, sciogliendo il prodotto bromurato in potassa caustica diluita ed acidificando poscia con acido solforico pure diluito.

Oltre al bromo totale si dosò quello attivo sciogliendo la sostanza nella quantità strettamente necessaria di alcool, aggiungendo eccesso di acqua e di ioduro di potassio al 10% e titolando coll'iposolfito l'iodio posto in libertà. Di seguito poi, in questa stessa soluzione, si dosò il bromo contenuto sotto forma di HBr, determinandone l'acidità a freddo con KOH $\frac{n}{10}$ (indicatore: arancio di metile).

1) Sostanza = gr. 0.3780 ; CO₂ = gr. 0.6446 ; H₂O = gr. 0.1684.

2) Sostanza = gr. 0.4110 ; AgBr = gr. 0.3020.

3) Gr. 0,5010 di sostanza posero in libertà dall'ioduro gr. 0,1648 di iodio.

4) La soluzione proveniente dal trattamento 3) fu neutralizzata da cc. 6,6 di NaOH $\frac{n}{10}$.

	Calcolato per C ₃₀ H ₃₇ O ₈ Br ₂	Trovato
C	47,05	46,51
H	4,84	/ 4,95
Br totale	31,37	31,26
Br attivo	20,91	20,72
Br come HBr	10,45	10,59

Tanto questo composto quanto altri, di cui tratteremo, bruciano difficilmente anche in canna chiusa e mescolati intimamente con molto cromato di

piombo in polvere. Ciò può dar ragione delle deficienze nella percentuale del carbonio trovata rispetto alla calcolata.

Monobromoartemisina. — Nella soluzione di un gr. di artemisina in 5 cc. di acido acetico glaciale e di gr. 0,6 acido acetico saturo di HBr, si fanno cadere gr. 0,3 di bromo sciolti in 10 cc. di acido acetico glaciale.

Si separano prima cristallini rossastri del bibromuro-bromidrato sopra descritto che in seguito si ridisciolgono. Versando dopo 3 ore in eccesso di acqua, precipita una sostanza fioccosa gialla che viene lavata con acqua fino a reazione neutra. È insolubile in acqua, assai solubile in alcool, a circa 70° arrossa e a 95° si decompone con vivo sviluppo di gas. A differenza del bibromuro bromidrato, è stabile.

I. Sostanza = gr. 0,3434 ; Ag Br = gr. 0,1900.

II. Sostanza = gr. 0,3100 ; H₂O = gr. 0,1450 ; CO₂ = gr. 0,6015.

	Calcolato per C ₁₈ H ₁₇ O ₄ Br	Trovato
Br	23,46	23,52
C	52,78	52,90
H	5,00	5,20

Biioduro-iodidrato di artemisina. — Versando nella soluzione di gr. 2,5 d'artemisina in 20 cc. di acido acetico glaciale, 10 cc. dello stesso acido contenente gr. 2,70 di HI (d. = 1,96) e gr. 1,5 d'iodio, si vanno depositando lentamente, ma con buon rendimento, cristallini bruni che non si ridisciolgono per un contatto di parecchie ore coll'acqua madre. Si filtra, si lava con acido acetico glaciale, si lascia nel vuoto su potassa e su cloruro di calcio per 4 ore e poi si analizza.

La sostanza si fonde con decomposizione a 118°-119° e si altera all'aria e nel vuoto, ma meno rapidamente del corrispondente composto bromurato. È solubile in alcool, ed a contatto dell'acqua, analogamente a quanto avviene pel bibromuro bromidrato, rigenera artemisina.

I. Sostanza = gr. 0,3138 ; CO₂ = gr. 0,4506 ; H₂O = gr. 0,1186.

II. Sostanza = gr. 0,3265 ; AgI = gr. 0,2536.

III. Sostanza = gr. 0,2669 ; I = gr. 0,0753.

IV. La soluzione proveniente dal trattamento III venne neutralizzata a freddo da cc. 3,00 di soluzione $\frac{n}{10}$ di Na OH.

	Calcolato per C ₃₀ H ₃₇ O ₈ J ₃	Trovato
C	39,73	39,26
H	4,08	4,19
J totale	42,05	41,96
J attivo	28,03	28,30
J come HJ	14,02	14,31

Cloroartemisine. — Se, dopo aver fatto gorgogliare per due ore e mezza a 15° del cloro secco attraverso 300 cc. di cloroformio contenenti 3 gr. di artemisina, si evapora il solvente e si cristallizza il residuo ripetutamente dall'alcool, si hanno in scarsa quantità aghetti candidi solubili in alcool, benzolo ed etere, quasi insolubili in acqua e ligroina, che a 212° si decompongono con vivo sviluppo di gas.

Gr. 0,1936 di sostanza diedero gr. 0,2380 di AgCl corrispondente ad un contenuto in cloro del 30,37 %.

Ripetuti tentativi per ripreparare questa sostanza, pur cercando di metterci nelle condizioni sovraccennate, ebbero esito negativo. Ciò dipende dal fatto che, come abbiamo premesso, la clorurazione dell'artemisina è così delicata che bastano piccole variazioni nella tecnica, anche non apprezzabili, perchè si formino prodotti differenti o miscele difficilmente purificabili. Il trovato in cloro starebbe in accordo colla formola $C_{15}H_{15}O_3Cl_3$ per la quale si calcola una percentuale di 30,47. La formazione di tale sostanza si spiegherebbe ammettendo che il cloro abbia parzialmente sostituito non solo l'idrogeno bensì anche l'ossigeno dell'artemisina, analogamente a quanto avviene pel composto $C_{15}H_{16}Cl_2O$ ottenuto da Klein dalla santonina. Se invece si opera a 20° mantenendo agitata la miscela e soltanto fino a soluzione perfettamente limpida, per eliminazione del solvente, rimane una massa di aspetto vetroso, dalla quale per trattamento con ligroina si ricava una polvere che cristallizzata dall'alcool e dal benzolo, si decompone con vivo sviluppo gassoso a 133°.

All'analisi si hanno numeri che concordano con quelli richiesti da un composto biclorurato della formola $C_{15}H_{20}O_4Cl_2$.

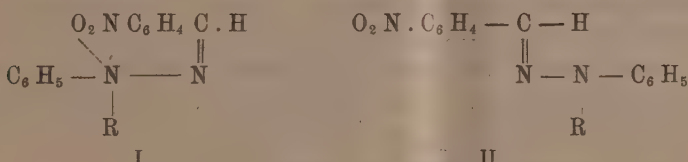
I. Sostanza = gr. 0,3008 ; CO_2 = gr. 0,5908 ; H_2O = gr. 0,1678.

II. Sostanza = gr. 0,1730 ; AgCl = gr. 0,1488.

	Calcolato per $C_{15}H_{20}O_4Cl_2$	Trovato
C	53,74	53,56
H	5,97	6,20
Cl	21,19	21,26

Chimica. — *Ricerche sugli idrazoni* ⁽¹⁾. Nota di L. VECCHIOTTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

I nitroidrazoni possono esistere come ha dimostrato R. Ciusa in diverse modificazioni cromoisomere ⁽³⁾. Non da tutti i nitroidrazoni però si riesce ad ottenere le divesse forme. Ammettendo che la forma rossa corrisponda al prodotto d'addizione interna — forma malenoide I — e la forma gialla corrisponda alla fumaroide II nella quale la formazione del composto d'addizione non è possibile,



si può intendere assai bene come in alcuni casi la forma rossa, per es., del fenilidrazone dell'o-nitrobenzaldeide sia la più stabile. Infatti, come ammette R. Ciusa, la formazione di un anello pentatomico (con un lato formato da una valenza secondaria) impedirebbe il passaggio dalla forma malenoide alla fumaroide: forma stabile degli idrazoni. Non si capisce però ugualmente bene la mancanza della cromoisomeria in molti altri casi: evidentemente devono avere una notevole influenza sul fenomeno la natura e la posizione dei radicali che entrano nella molecola del nitroidrazone.

Per aver dei dati in proposito, per consiglio del dott. R. Ciusa ho preso in esame alcuni altri nitroidrazoni. Riservandomi di descrivere altrove per disteso i risultati delle mie ricerche mi limito qui a riunire in una tabella gli idrazoni studiati. Ho creduto conveniente includervi anche i nitroidrazoni già studiati da R. Ciusa ⁽⁴⁾.

NITROIDRAZONE		FORME OSSERVATE E COLORE	
o-Nitrobenzalfenilidrazina		Rosso	—
m- " "		Rosso arancio	Giallo?
p- " "		Rosso	Giallo

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 7 luglio 1918.

⁽³⁾ R. Ciusa, *Nitroderivati e nitroidrazoni*. Questi Rendiconti, XX, 2°, 578.

⁽⁴⁾ R. Ciusa e M. Padoa, Questi Rendiconti, XVIII, 2°, 621; R. Ciusa e L. Vecchiotti, Questi Rendiconti, XX, 1°, 803.

NITROIDRAZONE				FORME OSSERVATE E COLORE	
o-Nitrobenzal-p-bromofenilidrazina				Rosso	—
m- " " "				Rosso arancio	Giallo ?
p- " " "				Rosso	—
o-Nitrobenzal-o, p-bibromofenilidrazina				Rosso arancio PF 204-206°	—
m- " " "				—	Giallo PF 207°
p- " " "				Rosso arancio FF 205°	Giallo
o-Nitrobenzalmetilfenilidrazina				Rosso vivo	—
m- " " "				Rosso	Giallo
p- " " "				Rosso PF 135°	Giallo PF 132° (¹)
o-Nitrobenzalbenzilfenilidrazone				Rosso PF 105-106°	Giallo ?
m- " " "				—	Giallo
p- " " "				Rosso ?	Giallo PF 130°
Benzal-p-nitrofenilidrazina				Rosso Arancio	Giallo
o-Nitrobenzal-p-nitrofenilidrazina				Rosso aranciato	Giallo aranciato
m- " " "				Rosso aranciato	Giallo
p- " " "				Rosso mattone	Giallo aranciato
Cinnamiliden-p-nitrofenilidrazina				Rosso scuro PF 194°	Giallo arancio PF 193°
p-Dimetilaminobenzal-p-nitrofenilidrazina				Verde cantaride PF 186° (²)	Rosso vivo
p-Nitrofenilidrazone del benzofenone				—	Giallo
" " " acetofenone				—	Giallo arancio

Biologia. — *Ricerche termocalorimetriche sugli ultimi periodi di vita* (³). Nota del prof. M. SEGALE, presentata dal Socio B. GRASSI (⁴).

Nel corso di esperienze intese a studiare alcuni problemi della termogenesi in condizioni patologiche mi occorre frequentemente osservare la morte dei soggetti durante la loro permanenza nel calorimetro.

(¹) A risultati analoghi è giunto recentemente H. J. Backer, Recueil d. Travaux de P. B., XXXI, 142.

(²) Contiene mezza molecola di benzolo di cristallizzazione; benzolo che assai verosimilmente fissa la forma verde. Lo studio di questo p-nitrofenilidrazone sarà ripreso.

(³) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia di Genova diretto dal prof. V. Grandis.

Le ricerche furono eseguite con un calorimetro differenziale registratore D'Arsonval, la temperatura fu misurata con un bolometro posto sottocute. Le variazioni della resistenza del filo del bolometro furono lette col sussidio di un galvanometro William Thomson molto sensibile, determinando la deviazione iniziale massima. Un'ora di tempo corrisponde a una escursione di 34 millim. Tutte le grafiche si leggono da sinistra a destra: e la degradazione dei valori da maggiori a minori è data dall'abbassarsi delle curve stesse. I piccoli segni verticali lungo le curve calorimetriche indicano le ore: il segno V indica che si è constatato che l'animale respirava: il segno X indica che si è accertata la cessazione del respiro. La freccia segna il momento in cui si è intervenuti sul soggetto la parte di curva a sinistra della freccia deve considerarsi come il valore normale. Nella curva termometrica il grado centigrado è scritto su 10 millimetri di ascissa.

(⁴) Pervenuta all'Accademia il 30 giugno 1913.

La curva calorimetrica di questo periodo finale di vita non è rappresentata soltanto, come potrebbe ragionevolmente suporsi, da un abbassamento progressivo della curva stessa fino al ritorno sulla linea di base: che anzi all'abbassamento precede un rialzo della curva di emissione dimostrante che l'animale emette quasi improvvisamente una bene apprezzabile quantità di calore.

La curva della fig. 1 dà un'idea del fatto: essa si riferisce ad una cavia morta in conseguenza di una seconda iniezione endoperitoneale di siero: dopo circa cinque ore dalla iniezione di siero si osserva improvvisamente un rialzo netto della curva di emissione che dura almeno un'ora ed è seguita dalla curva di raffreddamento.

Paragonando il raffreddamento del calorimetro che contiene l'animale morto con quello che si ottiene levando rapidamente l'animale dal calorimetro o interrompendo la emissione di calore di una sorgente qualunque posta nell'interno dell'apparecchio, si osserva una notevole differenza tra le due curve, tale da dare la sicurezza che il raffreddamento di un animale morto avviene molto lentamente (vedi fig. 2).

Questo fatto poteva prevedersi; sono infatti pubblicati numerosi studi sul comportarsi postmortale della temperatura, ed è da molti autori affermato che nel raffreddamento il corpo morto non segue senz'altro la legge di Newton: questo reperto non mi risulta tuttavia accennato nei varî lavori noti, così come non mi risulta studiata la forte emissione di calore che precede la discesa finale della curva calorimetrica.

Mi è parso interessante studiare i rapporti di questa curva di emissione sia coll'arresto cardiorespiratorio che noi definiamo convenzionalmente come il momento della morte, sia colla temperatura dell'animale quale potevo ininterrottamente determinare durante lo svolgersi delle esperienze.

Le varie prove mi hanno mostrato, ed è un fatto noto, che negli ultimi periodi di vita degli animali malati si determina un notevole collasso della temperatura.

Quando la morte avvenga in conseguenza di interventi patologici non troppo rapidi, questo collasso della temperatura precede di qualche ora l'inizio del rialzo calorimetrico ed è, di solito, accompagnato da un abbassamento più o meno marcato della curva calorimetrica di emissione.

Nelle figure 3-4 il fatto è studiato nei dettagli; le curve di emissione sono alquanto deformate da piccoli denti dovuti alla immissione nel calorimetro, per brevi istanti, di una lampada elettrica tascabile allo scopo di constatare la presenza o meno degli atti respiratorii: in ogni modo, e specie nella fig. 4 ben chiaro risulta come la morte respiratoria si osservi soltanto in un periodo molto avanzato della curva di discesa.

Questo reperto sembra utile per dedurre il momento in cui l'organismo cessa la regolazione del suo calore, momento che si potrebbe definire della

morte termica: questa precede la constatata morte respiratoria e la presunta morte cardiaca, e risulta nella curva calorimetrica segnata da un rialzo della curva di emissione.

Il reperto è costante, sebbene di intensità variabile, in cavie morte per seconda iniezione di siero, per iniezioni saline ipertoniche, per intossicazioni da lievito di birra o dei nucleoproteidi di esso, per tossina difterica, forme tutte in cui la temperatura del corpo, pur manifestando svariate modificazioni nel corso della esperienza, non dimostra aumenti postmortali ⁽¹⁾. Rimane così esclusa la ipotesi di una compartecipazione al processo di quella sovrapproduzione di calore che si presume avvenga in individui morti dopo prolungata irritazione del sistema nervoso centrale nei quali si notano appunto le ipertermie postmortali da molti autori descritte. Nella curva della fig. 3 un leggero aumento di temperatura postmortale non ha apparentemente modificato il decorso del fatto.

Parve interessante indagare se la quantità di calore emesso e risultante dalla altezza della curva sia in rapporto con una semplice variazione della diatermanità della massa corporea, o non corrisponda invece a qualche violenta reazione compiantesi in quel momento.

Il quesito non è di facile soluzione.

Il calore corporeo può sfuggire per una eventuale vasoparalisi cutanea e quindi per maggiore afflusso di sangue alla periferia: ma nei periodi finali di vita si osserva una rallentata funzione del cuore la quale è da presumersi diminuisca progressivamente la quantità di sangue periferico; in questo periodo finale della vita è anzi noto che si ha un angiospasmus periferico e talvolta orripilazione. D'altra parte la termogenesi, prima di questo momento, almeno in molti casi è sicuramente rallentata, come risulta dall'abbassarsi della curva di emissione e dalla diminuzione della temperatura e, da un punto di vista generale, lo ammettere una intensificazione di reazioni termogenetiche in questo periodo, contrasta con quanto si afferma da vari autori ⁽²⁾, del cessare cioè ogni reazione termogenetica nell'organismo animale quando la temperatura si avvicini ai 25 centigradi.

*
* *

Da una serie di prove fatte con veleni ad azione molto rapida è risultato come pure in questi casi si osservi la comparsa del rialzo suddescritto, rialzo che, nel caso speciale, non precede la morte respiratoria ma coincide circa con essa.

Ho sperimentato con veratrina, acido cianidrico, cloralio, e riporto alcune delle curve osservate (figg. 5, 6 e 7).

⁽¹⁾ Ho recentemente osservato lo stesso reperto nei colombi e nei conigli.

⁽²⁾ Cfr. Léfèvre, Chaleur Annale 1911, pag. 549.

Queste curve di emissione finale si potrebbe ritenere corrispondessero alla quantità di calore che per la modificata diatermanità della massa corporea fuoriesce rapidamente dall'organismo al momento della morte, quando si dimostri che nelle morti rapide di animali approssimativamente di massa uguale la curva di emissione sia circa corrispondente.

Al contrario, in animali di peso approssimativamente uguale, uccisi con veleni diversi o con varie dosi dello stesso veleno si osservano notevoli differenze della curva da caso a caso.

In una serie sistematica di ricerche fatte per iniezione endoperitoneali di cloralio, una fra le sostanze che più universalmente si ritiene paralizzatrice dell'azione dei fermenti, ho potuto constatare che, pur seguendo alle varie iniezioni endoperitoneali del tossico la morte respiratoria del soggetto in tempi uguali, e pur avendosi una curva della temperatura assai simile, la curva di emissione variava quantitativamente colla quantità del tossico introdotto, così da mancare quasi con dosi altissime (un grammo per una cavia di 300 gr.) e da aumentare in evidenza con dosi diminuenti.

Le grafiche riportate (fig. 6) tutte ridotte nella stessa proporzione, sembrano dunque confermare la ipotesi che introducendo dosi forti di sostanza inibente la funzione dei fermenti, la curva finale di emissione si riduca notevolmente.

Ricordo tuttavia a questo proposito come la termocalorimetria dell'avvelenamento lento per cloralio presenti un decorso singolare: subito dopo la iniezione endoperitoneale di gr. 0,02 si osserva un aumento della emissione; nelle ore successive la curva, rimane costantemente ad un livello più basso della norma e la curva finale quasi manca. Già in altri casi di morti consecutive a processi lenti o cachetizzanti ebbi a notare la minore evidenza della curva finale. Questa che riproduco (fig. 7) è un esempio limite. La termometria del caso presenta il decorso ormai ben noto.

Un altro dato degno di considerazione è la imponenza del reperto nella anafilassi endovenosa (fig. 5 C.) reperto che in realtà è anche più evidente di quanto non appaia, in quanto l'intervallo di tempo necessario per praticare la piccola operazione fa necessariamente abbassare alquanto il livello della curva per il raffreddamento del calorimetro.

Questi dati anche quando si tenga conto della curva di emissione finale escludono che il fenomeno descritto sia in rapporto con una semplice liberazione di calore dal corpo per una più rapida messa in equilibrio colla temperatura ambiente ed inducono ad ammettere che il fatto dipenda da una più o meno violenta reazione esotermica che in quel periodo si compie.

Sembra in ogni modo si possa ammettere che il momento della morte termica preceda di un intervallo di tempo non indifferente il momento o i momenti della morte cardiaca e respiratoria.

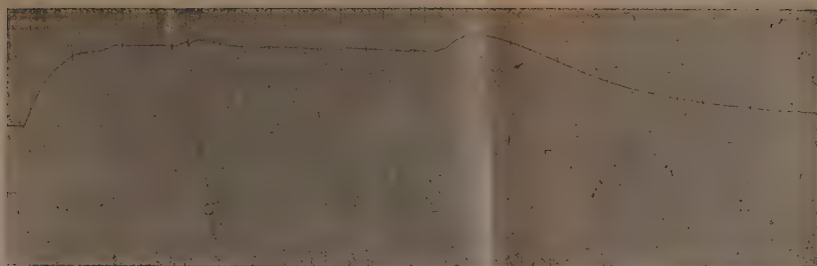


FIG. 1. — Curva calorimetrica di uno scoppio anafilattico. La iniezione di siero è fatta 10 mm. al di là della freccia. In fine si osserva la forte ascesa della curva di emissione cui segue un abbassamento progressivo per il raffreddamento postmortale.

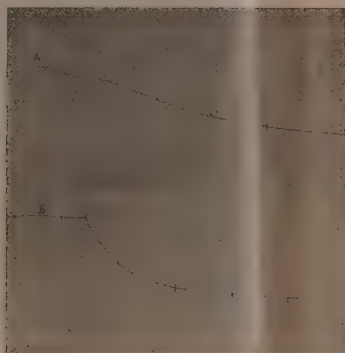


FIG. 2. — A curva di raffreddamento di un animale morto
B " " del calorimetro svuotato.

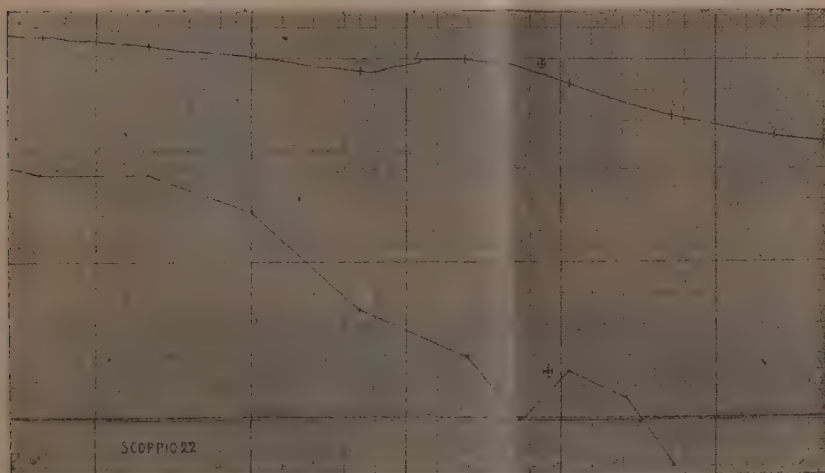


FIG. 3. — In alto la curva calorimetrica
in basso la curva termometrica dello stesso soggetto negli ultimi periodi di vita.

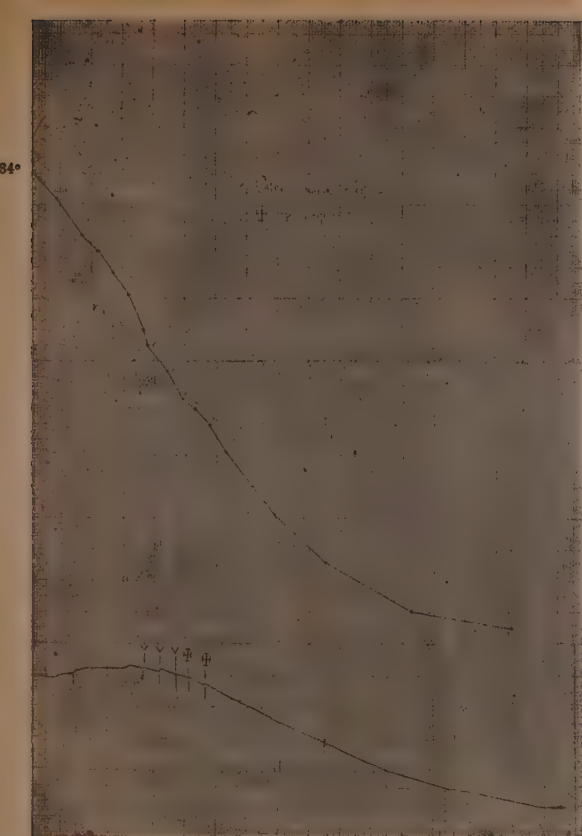


FIG. 4. — In alto curva termometrica " in basso curva calorimetrica.

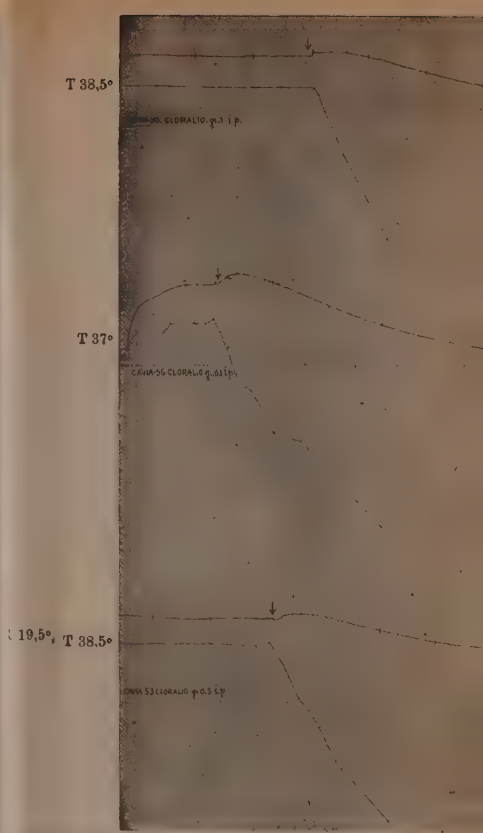


FIG. 6. — Curve calorimetrica e termometrica per clorale a varie dosi in cavie di 3000

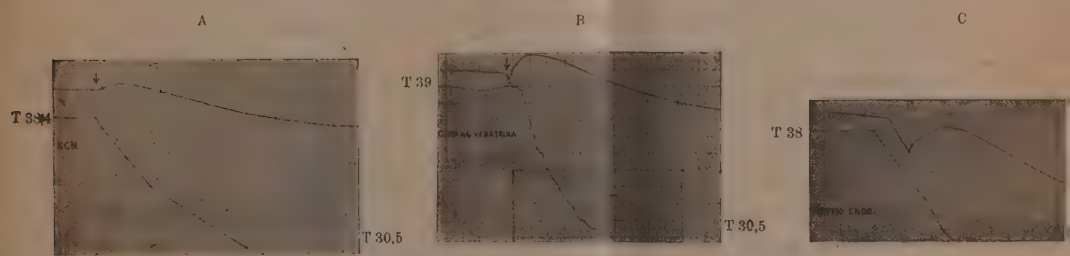


FIG. 5. — Curve calorimetriche e termometriche finali per cianuro di potassio (A), veratrina (B), anafilassi endoven

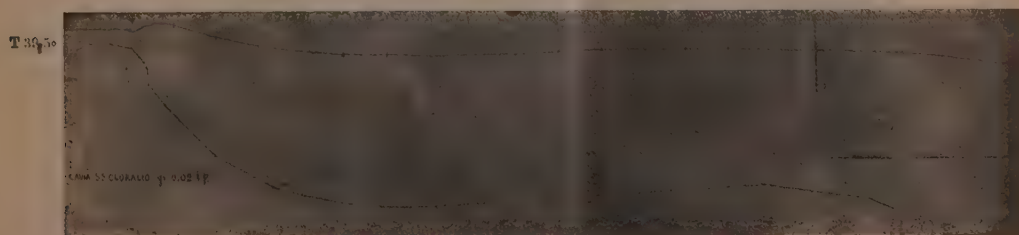


FIG. 7. — Curva calorimetrica (in alto) e termometrica (in basso) di una morte per clorale a piccola dose.

Fisiologia. — *La respirazione cutanea in alta montagna.*
Nota del dott. ALBERTO AGGAZZOTTI ⁽¹⁾, presentata dal Socio PRO
FOÀ ⁽²⁾.

All'ultimo Congresso internazionale di fisiologia, tenutosi a Vienna nel settembre 1910, comunicai il risultato di alcune esperienze che avevo fatto sulla respirazione cutanea in alta montagna (Colle d'Oleon, m. 3000 s. m.). In queste esperienze, la mano e l'avambraccio venivano introdotti in un cilindro di vetro chiuso da un manicotto di gomma, e dopo due ore si faceva l'esame dell'aria, contenuta nel cilindro, con l'apparecchio volumetrico di Grandis. Secondo i risultati di queste analisi, in alta montagna si aveva un aumento del ricambio respiratorio cutaneo sia per l'anidride, sia per l'ossigeno.

Ma i valori piuttosto alti, ottenuti in queste esperienze, dipendevano in parte dal fatto che, per poter avere un ricambio respiratorio più forte, il manicotto di vetro in cui era chiuso il braccio, durante l'esperimento veniva esposto direttamente ai raggi solari, o riscaldato entro una vasca con acqua; perciò la temperatura nell'interno del cilindro saliva a 20°-25° C., mentre la persona in esperimento veniva a trovarsi ad una temperatura assai più bassa, 10°-12°. In tali condizioni non è improbabile che la temperatura più elevata sul solo braccio in esperimento facesse affluire in esso una grande quantità di sangue e conseguentemente determinasse una respirazione cutanea molto più attiva, di quello che si avesse a Torino dove tutto il corpo della persona in esperimento e non solo il braccio si trovava in un ambiente riscaldato.

Perciò ho creduto opportuno di fare una nuova serie di esperienze, nelle quali si teneva calcolo della temperatura ambiente e non soltanto della temperatura entro il cilindro di vetro. Queste nuove esperienze furono fatte durante l'estate 1912 nei Laboratori scientifici « A. Mosso » sul monte Rosa e, nell'inverno successivo, a Torino (240 m. s. m.), sopra me e sopra il dott. G. Viale, al quale esprimo qui ringraziamenti sentiti per l'aiuto datomi. In esse ho determinato l'anidride carbonica eliminata dalla pelle della mano e dell'avambraccio, quando tutto il corpo si trova alla stessa temperatura in un ambiente freddo e in un ambiente riscaldato. In queste esperienze, invece di dosare il CO₂ con un apparecchio volumetrico, la cui sen-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di fisiologia di Torino e nel Laboratorio scientifico « A. Mosso » sul monte Rosa.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 9 luglio 1913.

sibilità non è spesso sufficiente per mettere in evidenza le piccole differenze nel contenuto di CO_2 dell'aria, ho fatto le determinazioni di questo gas per pesata.

Come nelle altre esperienze, l'avambraccio della persona in esperimento veniva introdotto in un cilindro di vetro chiuso vicino al gomito da un manicotto di gomma, che, adattandosi bene alla forma del braccio, rendeva la chiusura perfetta, senza comprimere i vasi sanguigni e lasciava normale anche la circolazione venosa superficiale. Il calibro del cilindro era poco superiore alla grossezza del braccio: perciò questo nella sua parte più grossa, vicino al gomito, riempiva quasi completamente il cilindro e non si poteva avere una diffusione dell'anidride carbonica a traverso la gomma del manicotto di chiusura.

Facendo la determinazione del CO_2 eliminato per pesata, non era necessario mantenere a contatto col braccio in esperimento sempre la stessa aria, come si faceva nelle altre esperienze, e come hanno fatto altri autori per diminuire l'errore dell'analisi volumetrica; ma nel cilindro di vetro, in cui era chiuso il braccio, si faceva circolare continuamente aria pura. In media passavano 10 litri all'ora: e poichè la capacità del cilindro di vetro dopo l'introduzione del braccio era di 800-900 cc., la corrente di aria era sufficiente per impedire un accumulo di anidride carbonica e un impoverimento di ossigeno nell'aria a contatto con la pelle del braccio in esperimento.

L'aria usciva dal cilindro aspirata meccanicamente e filtrava dapprima a traverso tre tubi con cloruro di calcio e uno con anidride fosforica, nei quali veniva essiccata; indi passava per due tubi con calce sodata, nei quali era fissato tutto il CO_2 . L'acqua che si metteva in libertà dalla calce sodata, durante l'assorbimento del CO_2 , era pure fissata con cloruro di calcio e determinata per pesata. Finito l'esperimento, prima di estrarre il braccio dal cilindro, si cacciava tutta l'aria in esso contenuta con una soluzione satura di cloruro sodico.

Le esperienze vennero fatte generalmente al pomeriggio, due ore dopo il pranzo del mezzogiorno; solo le esperienze nn. 1, 3, 7, 11 e 12 furono fatte al mattino fra le 9 e le 11, alcune ore dopo la prima colazione. Tutte le esperienze sono fatte nel riposo più completo. I risultati sono riuniti nella tavola seguente, nella quale le esperienze sono ordinate secondo la temperatura ambiente, incominciando per ogni gruppo da quelle in cui la temperatura era più bassa.

Nell'ultima colonna a destra è calcolata la produzione dell'anidride carbonica che si avrebbe da tutto il corpo nelle 24 ore, ammettendo, secondo i dati di Hecker⁽¹⁾, che la superficie delle mani sia eguale al 5,21 %.

(¹) Hecker, *Entwicklung der Körperoberfläche in ihrer Beziehung zur Wärmeproduktion*, Zeitschr. f. Veterinärkunde, 1894-97, cit. da Franchini e Preti, pag. 449.

della superficie di tutto il corpo e che la superficie degli avambracci sia uguale al 6,75 %. Poichè nelle nostre esperienze non tutta la pelle dell'avambraccio respirava entro il cilindro, ma soltanto $\frac{7}{10}$ circa, ho calcolato che complessivamente la superficie di una mano e del tratto di avambraccio in esperimento fosse 4,97 % di tutta la superficie del corpo. Il calcolo, però, non può essere che molto approssimativo, anche perchè non tutte le parti del corpo respirano con eguale intensità: Aubert⁽¹⁾, facendo le esperienze sulla respirazione della pelle della mano, trova una secrezione di CO₂, che, riferita a tutto il corpo e alle 24 ore, è di gr. 1,25; mentre, sperimentando su tutto il corpo, lo stesso autore trova valori assai maggiori: gr. 4, in media. Se si considera che il valore trovato da Reinhard⁽²⁾, sperimentando sul braccio, fu di gr. 2,23 di CO₂ secreti in 24 ore per tutto il corpo, si può ritenere che la respirazione del braccio sia intermedia fra quella della mano e quella di tutto il corpo. Anche Franchini e Preti⁽³⁾ hanno trovato che la respirazione della pelle del braccio è meno intensa di quella della rimanente pelle del corpo.

I valori ottenuti nelle due serie di esperienze al Colle d'Olen e a Torino non si possono confrontare con facilità, perchè hanno forti oscillazioni e perchè sono ottenuti a temperature diverse. Per essere il più possibile nelle stesse condizioni di esperimento, a Torino le esperienze vennero fatte durante l'inverno; tuttavia la temperatura interna della stanza del laboratorio non era così bassa come al Colle d'Olen: perciò le prime esperienze fatte al Colle d'Olen su A. con 5°-7° rimangono senza confronto con quelle fatte a Torino.

L'intensità della respirazione cutanea si è mostrata diversa sia a Torino sia al Colle d'Olen nei due soggetti sperimentali: in V. l'eliminazione del CO₂ è maggiore che in A., e tale differenza si mantiene costante per tutte le temperature sperimentate. Bisogna osservare che il braccio di V. era più grosso e aveva una maggiore superficie di quello di A.; infatti lo spazio libero lasciato nel cilindro di vetro dopo l'introduzione del braccio di V. era di cc. 800-850, mentre che lo stesso spazio dopo l'introduzione del braccio di A. era cc. 850-900.

Un'altra differenza anche abbastanza evidente si osserva fra i valori ottenuti nelle esperienze fatte al Colle d'Olen e quelle fatte a Torino, nel senso che *in alta montagna la secrezione del CO₂ è maggiore che non al piano*; ed è questo il fatto che noi prenderemo ora più dettagliatamente in considerazione. La differenza fra le due serie di esperimenti in montagna e al piano

(¹) H. Aubert, *Untersuhungen über die Menge der durch di Haut des Menschen ausgeschiedenen Kohlensäure*, Pfüger's Arch., 1872, pag. 539.

(²) Reinhard, cit. da Aubert, loc. cit., pag. 552.

(³) Franchini G. und Preti L., *Ueber Hautatmung-Biochemische*, Zeitschrift, IX, 442 (1908)

è specialmente evidente quando la temperatura ambiente è bassa. Infatti nelle esperienze nn. 1-4 fatte su V. al Colle d'Olen con una temperatura di 5°8-6°5 si ebbe una secrezione di CO₂ di gr. 2,929, mentre a Torino nell'esper. 15, con una temperatura superiore (8°5), la quantità di CO₂ eliminata è stata solo gr. 2,357. Nelle esperienze nn. 11 e 12 fatte al Colle di Olen sopra A. ad una temperatura di 8°8 e 10° l'eliminazione del CO₂ è di gr. 2,486 e 2,929, mentre a Torino, con 9° e 9°5 di temperatura, il peso del CO₂ emesso è di gr. 2,275 e 1,753. Quando la temperatura ambiente è più elevata per riscaldamento dell'ambiente, i valori nelle due serie di esperienze non presentano alcuna differenza costante: a 15°, per esempio, in A. al colle d'Olen si ha un'eliminazione di gr. 3,8 in media di CO₂; a Torino, alla stessa temperatura, gr. 4,1, mentre in un'altra esperienza, a 20°5, gr. 3,3.

Quando l'ambiente non era riscaldato, l'individuo in esperimento aveva un forte senso di freddo al braccio chiuso nel cilindro, con orripilazione intensa, sebbene la temperatura interna del cilindro fosse sempre circa due gradi superiore alla temperatura esterna. Nell'ambiente riscaldato fra 15° e 21° non si avevano sensazioni di freddo, nè secrezione di sudore. L'acqua perspirata dalla pelle della mano e dell'avambraccio era in queste esperienze superiore di molto a quella eliminata nelle esperienze a bassa temperatura. Essendo la temperatura ambiente più bassa della temperatura interna del cilindro, la maggior parte del vapor d'acqua eliminato dalla pelle si condensava sulla parete interna del manicotto e si raccoglieva poi nella parte più bassa.

Si ammette generalmente che l'acqua eliminata dalla pelle aumenti continuamente e proporzionalmente colla temperatura, mentre il CO₂ eliminato sarebbe entro certi limiti indipendente da essa. Schierbech ⁽¹⁾, Willebrand ⁽²⁾, ammettono che l'anidride carbonica secreta dalla pella sia presso a poco indipendente dalla temperatura, e che solo quando questa raggiunge il punto critico (33°), al quale incomincia la vera secrezione del sudore, il CO₂ eliminato aumenti 3 o 4 volte.

Franchini e Preti, determinando il CO₂ emesso dalla mano e dal braccio chiusi in un manicotto di vetro ripieno di ossigeno, trovarono che a 36°, 38° e 40°, la produzione non cambiava, mentre l'ossigeno assorbito cresceva con la temperatura; ma le piccole differenze nella secrezione del CO₂ potevano facilmente sfuggire a questi autori che dosavano il CO₂ nell'aria del cilindro con un apparecchio, volumetrico e prolungavano l'esperimento solo

⁽¹⁾ Schierbech, *Die Kohlensäure und Wasserausscheidung der Haut bei Temperaturen zwischen 30° und 39°*, Arch. f. (Anat.) u. Physiol, 1893, S. 116.

⁽²⁾ Willebrand E. A., *Ueber die Kohlensäure und Wasserausscheidung durch die Haut des Menschen*, Skandin. Arch., Bd. 13, S. 337.

per un'ora: il per cento del CO_2 nell'aria del cilindro, alla fine di certe esperienze, risultava, all'analisi, poco superiore a quello che si aveva all'inizio.

Se il CO_2 eliminato dal corpo è indipendente dalla temperatura quando questa è nei limiti sperimentati dagli autori su citati, pare invece che *la respirazione cutanea del CO_2 sia proporzionale alla temperatura quando questa è molto bassa*; ciò abbiamo veduto nelle esperienze fatte al Colle d'Olen e a Torino, sia su V., sia su A.; nelle quali, passando da 5° a 20° , l'eliminazione dell'anidride carbonica aumenta quasi del doppio.

I valori del CO_2 eliminato nelle 24 ore al Colle d'Olen e a Torino non si possono confrontare con quelli ottenuti dagli altri autori citati, perchè essi sperimentarono con temperature superiori e ottennero perciò una produzione di anidride carbonica sempre superiore a quella ottenuta da noi. Aubert, fra $29^\circ,6$ e 33° , ottenne in media una eliminazione, da tutto il corpo, di gr. 7,546 di CO_2 nelle 24 ore; Schierbeck, fra 29° e 33° , gr. 8; Willebrand, fra 20° e 33° , 7-8 gr.; Franchini e Preti, a 36° - 40° , in media gr. 9,433. La massima produzione di CO_2 nelle nostre esperienze fu di gr. 5,033 nelle 24 ore e riferita a tutto il corpo: essa si ebbe a Torino, in A., con la più alta temperatura sperimentata (21° nell'ambiente, 25° nel cilindro).

Zuelzer⁽¹⁾ sperimentando, alla temperatura ambiente ottenne dalla mano e dall'avambraccio una secrezione di gr. 0,00497 all'ora, che per intensità si avvicina a quella ottenuta nelle nostre esperienze: ma a 42° i valori erano molto superiori (gr. 0,02404 all'ora).

Generalmente si ammette che la secrezione dell'anidride carbonica dalla pelle sia governata da leggi fisiche e che dipenda dalla differente tensione che questo gas ha nel sangue e nell'aria ambiente; essa dipenderebbe anche dalla permeabilità della pelle. Si tratterebbe, in altre parole, di una diffusione dell'anidride carbonica per la parete dei capillari sanguigni e per l'epidermide cutanea. Una vera produzione di CO_2 nella cute si avrebbe solo quando le ghiandole sudorifere incominciano a funzionare e a secernere sudore. In alta montagna la tensione dell'anidride carbonica nel sangue è minore che non al piano (Mosso e Marro)⁽²⁾, specialmente per la penetrazione in circolo di

(1) Zuelzer, *Die Sauerstoffaufnahme durch die Haut*-Zeitschr., f. Klin. Med. 53 Cit. da Franchini, pag. 444.

(2) Mosso A. e Marro G., *Le variazioni che succedono nei gas del sangue sulla vetta del monte Rosa*, Rend. Accad. Lincei, 1903, fasc. 12, e Arch. ital. de biol. tom. XXXIX, pag. 402; Id. id., *La respiration des chiens et la polypnée thermique sur le sommet du Mont Rosa: analyse des gaz du sang après un long séjour à 4560 mètres d'altitude*, Giornale della R. Accademia di medicina di Torino, vol. X, fasc. 1^o, e Laboratoire scientifique international du Mont Rosa, vol. I, pag. 115.

rilevanti quantità di acidi organici, prodotti dalla deficiente ossigenazione, che ne fanno variare la reazione [Galeotti (¹), Aggazzotti (²), Barcroft e Orbelli (³), Barcroft e Gamis (⁴)]; perciò la differenza fra la tensione della nidride carbonica nei capillari cutanei e nell'atmosfera è minore che non al piano. In tali condizioni si sarebbe dovuto trovare in alta montagna una minor eliminazione cutanea di CO₂; invece, come abbiamo veduto, quando la temperatura è bassa, l'eliminazione è, se non maggiore, almeno ugual. al Colle d'Olen e a Torino. Credo si possa interpretare questa apparente contraddizione ammettendo che al Colle d'Olen l'organismo delle persone in esperimento fosse più acclimatizzato al freddo che non a Torino; perchè già da parecchie settimane esse si trovavano in alta montagna, e la temperatura media era intorno ai 4° C. A Torino, anche durante l'inverno, il nostro corpo è abituato ad ambienti ben riscaldati, e raramente ci si espone per molte ore alle intemperie e al vento freddo e impetuoso, come succede in alta montagna. È probabile che, per questa acclimatazione, ad eguale temperatura, i vasi cutanei siano più contratti al piano che non in alta montagna. A Torino si è infatti constatato che la persona in esperimento provava una sensazione di freddo molto più intenso nel restare due ore immobile durante l'esperimento con 9°-10°, di quello che non provasse all'Olen con una temperatura di soli 5-6 gradi. È anche noto che la pelle, nell'aria rarefatta, ha spesso un colore cianotico per iperemia passiva. Quando l'individuo si trova in un ambiente riscaldato, la circolazione si riattiva probabilmente con uguale intensità nell'uno e nell'altro luogo. In tali condizioni abbiamo veduto che la secrezione cutanea del CO₂ era in certe esperienze maggiore a Torino che al Colle d'Olen.

Anche dai polmoni l'uomo e gli animali eliminano in alta montagna una quantità maggiore di CO₂ che non al piano, e non sappiamo se ciò dipenda, pure in parte, dalla bassa temperatura. Sta di fatto che, in alta montagna, tanto la respirazione polmonare quanto quella cutanea contribuiscono a impedire di anidride carbonica l'organismo.

Le nostre esperienze furono fatte al Colle d'Olen a 3000 metri circa sul livello del mare: a quest'altezza si può dire che l'organismo appena in-

(¹) Galeotti G., *Le variazioni dell'alcidità del sangue sulla vetta del Monte Rosa*, Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XII, 1903 e Laboratoire scientifique international du Mont Rosa, vol. I, pag. 1.

(²) Aggazzotti A., *La reazione del sangue nell'aria rarefatta, determinata col metodo titolometrico ed elettrometrico*, Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XV, fasc. 7 e 8, 1906 e Laboratoire scientifique international du Mont Rosa, vol. II, pag. 177.

(³) Barcholt I. and Orbelli S., *Influence of lactic acid upon dissociation curve of blood*, Journ. of physiology, 41, 355, (1900).

(⁴) Barcroft J., and Camis M., *Dissociation of hemoglobin in the blood*, Journ. of physiology, 39, 118, (1909).

comincia a sentire gli effetti del clima dell'alta montagna; perciò sarà necessario di ripetere le esperienze sulla respirazione cutanea anche ad un'altezza maggiore.

CONCLUSIONI.

1°) In alta montagna la respirazione cutanea dell'anidride carbonica è, contrariamente alle previsioni teoriche, uguale o leggermente maggiore che al piano: tale fatto dipende probabilmente da una acclimatazione al freddo, per cui, quando la temperatura è egualmente bassa in alta montagna e al piano, qui i vasi sanguigni periferici sono più contratti e la pelle è più anemica. Quando si riscalda artificialmente l'ambiente, la secrezione cutanea del CO_2 al piano, diventa, in certi casi, anche maggiore che in alta montagna.

2°) Tanto in alta montagna quanto al piano, fra 5° e 21° la eliminazione del CO_2 cresce progressivamente con la temperatura.

RESPIRAZIONE CUTANEA DEL CO_2

Colle D'Olen, 2900 m. s. m.

Num. dell'esperienza	DATA	Temperatura		CO_2 elim. in gr.		Osservazioni
		Nell'ambiente	Nel cilindro	In un'ora dal braccio	In 24 ore dal corpo	
1	13-VIII-12	5.8	7.5	0.0059	2.890	Esperienze fatte su G. Viale ambiente riscaldato
2	22-VIII-12	6.0	7.0	0.0053	2.594	
3	23-VIII-12	6.0	11.0	0.0055	2.662	
4	9-VIII-12	6.5	11.0	0.0074	3.601	
5	23-VIII-12	17.5	24.0	0.0095	4.617	
6	24-VIII-12	19.0	21.5	0.0099	4.791	
8	23-VIII-12	5.5	7.0	0.0037	1.791	Esperienze fatte su A. Agazzotti ambiente riscaldato
9	31-VIII-12	7.0	8.5	0.0032	1.888	
10	16-VIII-12	7.0	9.0	0.0044	2.130	
11	12-VIII-12	8.8	12.0	0.0058	2.807	
12	1- IX -12	10.0	13.0	0.0064	3.119	
13	2- IX -12	15.0	17.0	0.0082	3.992	
14	30-VIII-12	15.2	17.5	0.0075	3.649	

Torino, 240 m. s. m.

Num. dell'esperienza	DATA	Temperatura		CO ₂ elim. in gr.		Osservazioni
		Nell'ambiente	Nel cilindro	In un'ora dal braccio	In 24 ore dal corpo	
15	29- I -13	8.5	12.0	0.0055	2.662	ambiente riscaldato " "
16	1-III-13	12.0	15.0	0.0074	3.582	
17	7-III-13	12.2	15.5	0.0084	4.065 G. Viale	
18	21- I -13	9.0	11.0	0.0053	2.569	ambiente riscaldato " " " " " " " "
19	16- I -13	9.5	10.5	0.0041	1.980	
20	3-II-13	15.0	18.8	0.0082	3.969 A. Agazzotti	
21	9-III-13	15.5	18.0	0.0089	4.308	
22	1-II-13	20.5	21.8	0.0068	3.319	
23	31- I -13	21.0	25.0	0.0104	5.033	

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni diedero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: BAGNERA GIUSEPPE.

Nella Categoria II, per la *Cristallografia e Mineralogia*: MILLOSEVICH FEDERICO.

Furono eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: HURWITZ ADOLFO e FREDHOLM IVAR; per la *Meccanica*: HILL GEORGE WILLIAM; per la *Geografia matematica e fisica*: BASSOT J. A. LÉON.

Nella Categoria II, per la *Cristallografia e Mineralogia*: BRÖGGER WALDEMAR CRISTOFER.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal Presidente con Circolare dell'11 luglio 1913; le elezioni dei Soci stranieri furono sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

E. M.



RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1913.

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo).

Chimica. — Sulla formula strutturale del polimero dell'anidride del glicole dell'inetolo. Nota del Corrisp. L. BALBIANO.

In una Nota pubblicata in questi Rendiconti ⁽¹⁾, mentre si discuteva la controversia fra i signori Tiffeneau e Daufresne ⁽²⁾ e me sulla funzione chetonica od aldeidica del prodotto di disidratazione del glicole derivante per ossidazione aceto-mercurica dell'inetolo, — discussione originata dal fatto che i due chimici francesi non avevano applicato al loro prodotto la reazione Angeli-Rimini allora ritenuta specifica delle aldeidi, — ho descritto un polimero dell'anidride a cui la determinazione crioscopica, usando come solvente il benzolo, assegnò la formola di un dimero ($C_{10}H_{12}O_2$)².

Le ricerche ulteriori fatte dal prof. Angeli, principale interessato nella quistione, hanno condotto, in seguito ad una discussione vivace ⁽³⁾ fra lui e

⁽¹⁾ Rend. Lincei, vol. XVII, serie 5^a, 1908, p. 259.

⁽²⁾ Comp. Rend. Accad., 144, 1907, 1354.

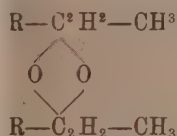
⁽³⁾ Nell'ultima sua risposta (Rend. Lincei, Seduta 15 giugno 1913) la vivacità del prof. Angeli ha raggiunto l'apice e si è disgiunta dalla verità, perchè in questa Nota, *molto involuta*, scrive delle frasi non conformi al vero. Infatti il prof. Angeli scrive: «perciò io gli ho respinto senz'altro il manoscritto della sua seconda Nota». In verità il passo della lettera in data 2 marzo 1912 dice testualmente:

«Ho avuto stamane la sua Nota raccomandata e l'ho *letta attentamente*, ma pur troppo, senza aver fatto delle esperienze in argomento, io non posso fare nessuna osservazione. Vuol dire che mi preparerò uno dei chetoni, oppure ordinerò il fenilacetone ed appena posso studierò un po' la cosa, anche perchè si tratta di reazioni che interessano me pure direttamente. Questa sera è oramai tardi e perciò domani Le *restituirò* raccomandata la Nota.

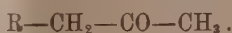
me, alla conclusione che la reazione del Piloty, fatta in certe condizioni di alcalinità, non è esclusiva delle aldeidi, ma appartiene anche ad una categoria di chetoni $R-CH_2-CO-CH_3$ per una serie di reazioni secondarie interpretate in modo differente dal prof. Angeli e da me⁽¹⁾, e che collimano al risultato finale, e per la colorazione dei sali ferrici dei componenti formati e per la composizione dei sali di rame del miscuglio, come se il reagente del Piloty venisse applicato ad un composto a funzione aldeidica.

I signori Tiffeneau e Daufresne, non avendo usato nello loro ricerche il nuovo reattivo proposto dall'Angeli e Rimini, cioè la soluzione alcalina dell'acido del Piloty, ritennero dal complesso delle reazioni di ossidazione, quest'anidride un chetone, ed a questa conclusione vengono, dopo avvenuta la discussione col prof. Angeli, anche le mie ricerche.

Stabilito che il dimero $(C_{10}H_{12}O_2)^2$ proviene dalla condensazione di un chetone e non di un'aldeide, lo schema strutturale che allora proposi deve essere modificato. Le basi sperimentali allora specificate rimanendo inalterate, cioè l'assenza di legami etilenici nella sua molecola constatata dall'inattività all'assorbire bromo, e la presenza di ossidrili negata dalla mancanza di benzoilazione col processo di Einhorn, non rimane che il collegamento delle due molecole per mezzo dell'ossigeno, cioè lo schema.



mettendo in evidenza il metile, CH_3 , perchè deriva dal chetone



(¹) Devo osservare che nell'interpretazione del prof. Angeli non si spiega l'indifferenza dei chetoni $R-CO-CH_2-CH_3$ al nitrossile, fatto invece spiegato nel mio modo di interpretazione.

Matematica. — *Sulla configurazione delle curve situate sopra quadriche, e, in particolare, sulla configurazione delle curve algebriche sghembe col massimo numero di circuiti.* Nota II di MARGHERITA BELOCH, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO ⁽¹⁾.

Classificazione delle curve dei primi ordini.

22. *Sulle quadriche a punti ellittici.* — Applicando i risultati dei §§ 4 e 5 (v. Nota I) alle curve dei primi ordini, *prive di singolarità*, situate sopra quadriche a punti ellittici, e dicendo:

n l'ordine della curva (n sempre pari);

Δ il numero dei circuiti (tutti d'ordine pari di 1^a specie);

l , ($l \geq 1$), il numero massimo di circuiti omocentrici tra loro, (dove a $l = 1$ corrisponde $\Delta = 1$), possiamo formare le seguenti tabelle ⁽²⁾:

n	Δ	l
4	1	1
	2	2

n	Δ	l
6	1	1
	2	2
	3	2
	3	3
	4	2
	5	2

23. *Sulle quadriche a punti parabolici.* — Applicando i risultati dei §§ 6-11 (v. Nota I) alle curve dei primi ordini, *prive di singolarità*, situate sopra quadriche a punti parabolici, e dicendo:

n l'ordine della curva;

Δ il numero totale dei circuiti;

δ il numero dei circuiti d'ordine pari di 1^a specie;

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 26 luglio 1913.

⁽²⁾ Supposta esclusa l'ipotesi $\Delta = 0$.

m il numero dei circuiti d'ordine pari monocentrici;

d il numero dei circuiti d'ordine dispari;

l il numero massimo dei circuiti di 1^a specie, disposti in modo, che il primo sia tutto situato nella regione interna al secondo, questo sia tutto situato nella regione interna al terzo, e così di seguito, il penultimo sia tutto situato nella regione interna all'ultimo, (dove a $l=0$ corrisponde $\delta=0$, a $l=1$ l'ipotesi che i circuiti di 1^a specie siano tutti tra loro esterni), possiamo formare le seguenti tabelle (1):

n	A	d	m	δ	l
4	1	0	0	1	1
	2	0	0	2	1
		0	2	0	0

n	A	d	m	δ	l
5	1	1	0	0	0
	2	1	0	1	1
	3	1	0	2	1

n	A	d	m	δ	l
6	1	0	1	0	0
	2	0	1	1	1
	3	0	1	2	1
		0	3	0	0
4	0	1	3	1	
	5	0	1	4	1

24. *Sulle quadriche a punti iperbolici.* — Applicando i risultati dei §§ 12-20 (v. Nota I) alle curve dei primi ordini, *prive di singolarità*, situate sopra quadriche a punti iperbolici, e dicendo:

n l'ordine della curva;

A il numero totale dei circuiti;

δ il numero dei circuiti d'ordine pari di 1^a specie;

m il numero dei circuiti d'ordine pari di 2^a specie;

d il numero dei circuiti d'ordine dispari;

(1) Supposta esclusa l'ipotesi $A=0$.

l il numero massimo dei circuiti di 1^a specie, disposti in modo, che il primo sia tutto situato nella regione interna al secondo, questo sia tutto situato nella regione interna al terzo, e così di seguito, il penultimo sia tutto situato nella regione interna all'ultimo, (dove a $l=0$ corrisponde $\delta=0$, a $l=1$ l'ipotesi che i circuiti di 1^a specie siano tutti tra loro esterni), possiamo formare le seguenti tabelle (¹):

n	A	d	m	δ	l
4	1	0	0	1	1
		0	1	0	0
	2	0	0	2	1
		0	2	0	0
		2	0	0	0

n	A	d	m	δ	l
5	1	1	0	0	0
	2	1	0	1	1
	3	1	0	2	1
		3	0	0	0

n	A	d	m	δ	l
6	1	0	0	1	1
		0	1	0	0
	2	0	0	2	1
		0	1	1	1
		0	2	0	0
		2	0	0	0
	3	0	0	3	1
		0	1	2	1
		0	3	0	0
		2	0	1	1
	4	0	0	4	1
		0	1	3	1
		2	0	2	1
		4	0	0	0
	5	0	1	4	1

Ho calcolato anche le tabelle relative alle curve del 7° ed 8° ordine, ottenendo così esempi di curve con $l > 1$; come ad esempio le curve:

$$n=8, A=2, d=0, m=0, \delta=2, l=2;$$

$$n=8, A=3, d=0, m=0, \delta=3, l=2; \text{ ecc.}$$

(¹) Supposta esclusa l'ipotesi $A=0$.

Matematica. — *Sulle varietà di Jacobi*. Nota di RUGGIERO TORELLI, presentata dal Socio E. BERTINI (1).

Sulla superficie di Jacobi F , che rappresenta le g_2 di una curva C_2 di genere due, esiste un sistema ∞^1 di curve, immagini delle g_2 individuate dalle coppie di punti di C_2 aventi un punto fisso. Applicando a tali curve tutte le trasformazioni di 1^a specie di F , si ha un sistema ∞^2 , Σ , di curve. Orbene, si ha la notevole proprietà che: *ogni curva K di genere due, segante in due punti le curve di Σ (2), è una curva di Σ* . Questa proprietà può enunciarsi anche così: *sopra una curva di genere due, una serie ∞^1 , γ_2 , di ordine indice e genere due, priva di coppie speciali, appartiene alla classe individuata dalla serie (di ordine 1) dei punti della curva sostegno (3)*. E si noti che, avendosi su una curva di genere due una serie ∞^1 di ordine 2 e genere > 1 , nessun integrale di 1^a specie della curva può dare somma costante lungo i gruppi della serie.

In questa Nota io estendo, la proprietà, enunciata precedentemente, alle curve di genere qualunque. Dimostro cioè il seguente

TEOREMA I. *Sopra una curva C_p , di genere p , abbiasi una serie ∞^1 (irriducibile) γ_p , di ordine indice e genere p , priva di gruppi speciali e tale che nessun integrale di 1^a specie di C_p dia somma costante lungo i suoi gruppi. Allora nella classe individuata da γ_p v'è l'involuzione (di 1^o ordine) costituita dai punti di C_p .*

Questo teorema (di cui si può dare subito un enunciato analogo al primo dei due surricordati, relativo cioè alle varietà di Jacobi) può riguardarsi come un complemento al § 5 della mia Memoria M. Mediante esso, infatti, data su una curva C_p , di genere $p > 1$, una serie ∞^1 , γ , di genere p e tale che nessun integrale di 1^a specie di C_p dia somma costante lungo i suoi gruppi, si può subito decidere se nella classe individuata da γ esista l'involuzione di 1^o ordine costituita dai punti di C_p : occorre e basta, perchè ciò sia, che il difetto di equivalenza di γ sia eguale a p (4)

Il teorema I permette poi di risolvere, in modo assai semplice, una interessante questione che si presenta spontaneamente nello studio degli in-

(1) Pervenuta all'Accademia il 1^o agosto 1913.

(2) Cfr. Enriques-Severi, Acta Math., tom. 32, pag. 309.

(3) Cfr. la mia Memoria: *Sulle serie algebriche* ... (Rend. Pal., 1913), di cui un sunto è apparso recentemente in questi Rendiconti (1^o sem, fasc. 11). Designerò questa mia Memoria con M.

(4) In M, parlando di involuzione, si intende, come di solito, escludere quella costituita dai punti della curva sostegno, pensati ciascuno un certo numero (≥ 1) di volte.

tegrali abeliani. E cioè: *che cosa si può dire di due curve C_p , C_p^* , del genere p , le quali posseggano due sistemi di integrali normali di 1^a specie aventi la medesima tabella di periodi?* Nel § 2 io pervengo assai facilmente a stabilire la *identità birazionale delle curve C_p , C_p^** ⁽¹⁾.

§ 1. — Dimostrazione del teorema I.

1. Sia C_p una curva di genere p , contenente una serie ∞^1 , irriducibile, $\bar{\gamma}_p$, di ordine indice e genere p , priva di gruppi speciali, e tale che nessun integrale di 1^a specie di C_p dia somma costante lungo i suoi gruppi.

La $\bar{\gamma}_p$ non può avere punti fissi: se essa infatti fosse ottenuta aggiungendo certi i punti fissi a una serie $\bar{\gamma}_{p-i}$, di ordine $p-i$, la serie lineare g_{p+i-2}^{i-1} residua, rispetto alla serie canonica, di un gruppo variabile di $\bar{\gamma}_{p-i}$, descriverebbe una serie ∞^i , di cui passerebbero certo gruppi per quegli i punti fissi: epperò la $\bar{\gamma}_p$, contro il supposto, possiederebbe gruppi speciali.

La $\bar{\gamma}_p$ avrà il difetto di equivalenza p (M, n. 3): sarà cioè, secondo le notazioni usate in M, una $\bar{\gamma}_p [ppp]$.

2. Nella varietà jacobiana V_p , immagine delle g_p di C_p , la $\bar{\gamma}_p$ è rappresentata da una curva (irriducibile) \bar{K} , che non incontra la varietà (irriducibile) ∞^{p-2} , w_{p-2} , immagine delle g_p speciali.

Applichiamo a \bar{K} tutte le trasformazioni di 1^a specie di V_p : otterremo un sistema ∞^p , Σ_p , di curve K , tale che da ogni punto di V_p ne escono ∞^1 . Applicando alle K le trasformazioni di 2^a specie, si ha un sistema S_p , ∞^p , di curve H , mutato in sè dalle trasformazioni di 1^a specie. Non è da escludere che Σ_p ed S_p coincidano ⁽²⁾.

a) Tra le $K(H)$ appoggiate a w_{p-2} la generica non giace in w_{p-2} : perchè $\Sigma_p(S_p)$ è privo di varietà fondamentali (M, n. 8); essa incontrerà quindi w_{p-2} in un certo numero $k(h)$ di punti.

b) La totalità ∞^{p-1} delle $K(H)$ appoggiate a w_{p-2} è irriducibile. Infatti un punto di \bar{K} e uno di w_{p-2} individuano una trasformazione di 1^a (2^a) specie, quindi una curva $K(H)$ appoggiata a w_{p-2} . La detta totalità è quindi bir. identica a una involuzione, di ordine ≥ 1 , nella varietà delle coppie di punti di K , w_{p-2} ; ed è, perciò, irriducibile.

3. Ai sistemi di curve K , H di V_p corrispondono su C_p sistemi di serie γ ; indicheremo tali sistemi ancora con Σ_p , S_p . Precisamente: a una $K(H)$ non appoggiata a w_{p-2} corrisponde una serie $\infty^1 \gamma_p [ppp]$; alla generica $K(H)$

(1) È mio dovere dichiarar di sapere che, fin dallo scorso marzo, il Severi, in una cartolina inviata al Bertini, gli comunicò, tra l'altro, di aver dimostrato l'identità birazionale di due curve come le C_p , C_p^* , nel caso (generale) in cui queste due curve siano prive di corrispondenze singolari.

(2) Ciò avviene se \bar{K} è mutata in sè da una trasformazione di 2^a specie (e solo allora).

appoggiata a w_{p-2} corrisponde una serie $\infty^1 \gamma_p [p - k p p]$ ($\gamma_p [p - h p p]$), contenente $k(h)$ gruppi speciali (una volta; ved. M, nn. 2, 3). Queste ultime serie si diranno *specializzate* ⁽¹⁾.

Si hanno ora le seguenti proprietà:

A) Presa una qualunque γ , nessun integrale di 1^a specie di C_p dà somma costante lungo i suoi gruppi: ciò per l'ipotesi fatta su $\bar{\gamma}_p$. Ne segue che *nella classe cui appartengono le γ non può esistere una serie composta con una involuzione (nè, in particolare, una involuzione)* ⁽²⁾.

B) Una γ , *depurata dai suoi punti fissi (se ne ha)*, induce fra C_p e una curva C_p^* bir. identica alle K, H, una corrispondenza algebrica θ ; e su C_p^* una serie γ^* bir. identica a C_p , e di cui l'ordine e l'indice eguagliano rispettivamente l'indice e l'ordine di γ (M, n. 1); *nessun integrale di 1^a specie di C_p^* dà somma costante lungo i gruppi di γ^** ⁽³⁾.

C) Avremo così su C_p^* due sistemi Σ_p^* , S_p^* di serie γ^* ; e, come le corrispondenze θ dipendono due a due fra loro (in un verso, quindi anche nell'altro) secondo i numeri (1 1) o (1 — 1), così i sistemi Σ_p^* , S_p^* saranno generabili, al pari di Σ_p , S_p , applicando a una γ^* fissata tutte le trasformazioni di 1^a e 2^a specie fra le g_p di C_p^* . Dicendo ciò, intendiamo di aver reso di ordine p le γ^* di ordine $p - k$, ($p - h$), indotte dalle γ di indice $p - k$, ($p - h$), aggiungendo a tali γ^* tutte le possibili k -ple (h -ple) di punti fissi.

D) La generica γ di $\Sigma_p(S_p)$, non essendo specializzata, non può avere, per una considerazione fatta al n. 1, punti fissi; essa è una $\gamma_p [p p p]$, e induce su C_p^* una $\gamma_p^* [p p p]$.

Le γ_p con punti fissi sono certo specializzate; esse sono tante quante le γ^* specializzate (poichè queste ultime, avendo l'indice $< p$, inducono su C_p serie di ordine $< p$), sono cioè ∞^{p-1} ; tenendo presente la proprietà b) del n. 2, si vede che *la totalità delle γ_p di $\Sigma_p(S_p)$ specializzate coincide colla totalità delle γ_p con punti fissi*. Se la generica γ_p specializzata di $\Sigma_p(S_p)$ ha i (j) punti fissi, prescindendo da questi si ha una $\gamma_{p-i}^* [p - k p p]$ ($\gamma_{p-j}^* [p - h p p]$), che indurrà su C_p^* una $\gamma_{p-k}^* [p - i p p]$ ($\gamma_{p-h}^* [p - j p p]$). Tali γ_{p-k}^* (γ_{p-h}^*), rese di ordine p coll'aggiunta di tutte le possibili k -ple (h -ple) di punti fissi, danno appunto le γ_p^* specializzate.

⁽¹⁾ Non occorre la considerazione delle particolari K, H, passanti per punti di w_{p-2} immagini di g_p più volte infinite, ovvero giacenti su w_{p-2} (posto che tali K, H esistano).

⁽²⁾ Ved. nota 4, a pag. 98. Nella classe cui appartengono le γ non può nemmeno esistere l'involuzione costituita dai punti di C_p pensati ciascuno $\omega(> 1)$ volte: perchè in tal caso, com'è facile vedere, l'indice di $\bar{\gamma}_p$ risulterebbe $= \omega^2 p$.

⁽³⁾ Per un teorema di Comessatti (Rend. Pal., 1913), ritrovato, sotto altra forma, in M (§ 6).

E) Vediamo ormai che le due curve C_p, C_p^* si trovano in condizioni identiche: potranno perciò nei nostri ragionamenti scambiarsi fra loro (scambiando anche fra loro i e k, j e h).

4. Per dimostrare il teorema I, distinguiamo ora due casi.

1) Entrambe le curve C_p, C_p^* siano iperellittiche.

Si consideri allora su C_p la generica γ_p specializzata di Σ_p ; essa contiene un numero finito ($=k$) di gruppi speciali; quindi la $\gamma_{p-i}[p-kpp]$, che si ha prescindendo dai suoi i punti fissi, ha un numero finito (≥ 0) di coppie comuni colla $g_{\frac{1}{2}}^i$ di C_p . Ora questo numero, per una notissima formula di Schubert, è dato dall'espressione

$$p - (i+1)(p-k),$$

che non può pertanto risultare negativa. Deve cioè essere

$$k \geq \frac{i}{i+1} p.$$

Ragionando analogamente su C^* , si arriva alla disuguaglianza

$$i \geq \frac{k}{k+1} p,$$

che combinata colla precedente, dà

$$p^2 \leq (i+1)(k+1):$$

donde segue $i=k=p-1$; il che dimostra, nel caso attuale, il teorema.

5. II) Una almeno delle due curve C_p, C_p^* , ad es. la C_p^* , non sia iperellittica. Cominciamo allora a mostrare che la generica γ_p^* specializzata di uno dei sistemi Σ_p^*, S_p^* ha un solo punto fisso; e per questo faremo vedere che se la generica γ_p^* specializzata di uno dei detti sistemi, ad es. Σ_p^* , ne ha $h > 1$, allora la generica specializzata di S_p^* ne ha uno.

Supponiamo dunque $h > 1$; prendiamo un generico gruppo canonico di C_p^* , e dividiamolo in due gruppi: uno, $\Gamma_{\pi-2}$, di $\pi-2$ punti; l'altro di p . Quest'ultimo appartiene a ∞^1 serie γ_p^* specializzate di Σ_p^* : fissiamone una $\bar{\gamma}_p^*$; siano $A_1 A_2 \dots A_h$ i suoi punti fissi; E_{p-h} un gruppo variabile della $\bar{\gamma}_{p-h}^*$ che si ottiene depurando la $\bar{\gamma}_p^*$ da tali punti fissi.

Il generico fra i gruppi $E_{p-h} + A_1 + \dots + A_h$ ha l'indice di specialità zero (n. 2, b); ne segue che il generico fra i gruppi $E_{p-h} + A_1 + \dots + A_{h-2}$ ha l'indice di specialità 2; e se fissiamo su C_p^* un punto X, il generico fra i gruppi $E_{p-h} + A_1 + \dots + A_{h-2} + X$ avrà l'indice di specialità 1. (Se $h=2$, mancano $A_1 \dots A_{h-2}$).

Consideriamo allora i residui E'_{p-1} , rispetto alla serie canonica, dei gruppi $E_{p-h} + A_1 + \dots + A_{h-2} + X$. Dico che, se X è stato scelto genericamente, la serie degli E'_{p-1} non può avere punti fissi. Se infatti, per ogni posizione di X, la serie degli E'_{p-1} avesse punti fissi, le serie g_p^1 residue dei gruppi $E_{p-h} + A_1 + \dots + A_{h-2}$ rispetto alla serie canonica avrebbero dei

punti fissi, ovvero sarebbero composte. Ma tra le dette g_p^1 vi è quella individuata dalla p -pla $\Gamma_{p-2} + A_{h-1} + A_h$; la quale p -pla, per essere estratta dal generico gruppo canonico di una curva non iperellittica, deve invece individuare una g_p^1 non composta e priva di punti fissi. Dunque non può la serie degli E'_{p-1} avere dei punti fissi. Aggiungendo un punto fisso alla serie degli E'_{p-1} (depurata delle g_{p-1} infinite, residue, rispetto alla serie canonica, di eventuali gruppi $E_{p-h} + A_1 + \dots + A_{h-2} + X$ più volte speciali), si ha una γ_p^* di S_p^* con un punto fisso: il che dimostra quanto si è affermato a principio di questo numero.

6. La generica γ_p^* specializzata di uno dei due sistemi S_p^*, S_p^* ha dunque, come si è or ora visto, un punto fisso: ne segue che la generica γ_p specializzata di uno dei due sistemi S_p, S_p , sia p. es. S_p , ha l'indice $p-1$ (contiene un solo gruppo speciale). Prescindendo dai suoi i punti fissi, essa darà una $\gamma_{p-i}[p-1 \ p p]$.

È intanto da escludere che C_p sia iperellittica: altrimenti, applicando alla detta $\gamma_{p-i}[p-1 \ p p]$ il ragionamento fatto al n. 4, si avrebbe la disuguaglianza

$$1 \geq \frac{i}{i+1} p;$$

assurda, per essere $0 < i < p, p > 2$.

Ciò posto, sia E_{p-i} un gruppo variabile della γ_{p-i} ; Γ_{i-1} l'insieme di $i-1$ fra i punti fissi poc'anzi nominati (se $i=1$, Γ_{i-1} manca); il generico tra i gruppi $E_{p-i} + \Gamma_{i-1}$ ha l'indice di specialità 1 (e una volta, al più, il gruppo $E_{p-i} + \Gamma_{i-1}$ potrà acquistare l'indice di specialità due). Consideriamo allora la serie dei residui E'_{p-1} , rispetto alla serie canonica, dei gruppi $E_{p-1} + \Gamma_{i-1}$.

Che indice avrà la serie degli E'_{p-1} ? Il gruppo Γ_{i-1} , insieme con un generico punto di C_p , subordina nella serie canonica una g_{p-2-i}^{p-i-1} : il numero dei gruppi di γ_{p-i} contenuti in gruppi di tal g_{p-2-i}^{p-i-1} dà l'indice richiesto. Orbene, calcolando tal numero colla formula di Schubert, si trova che esso vale uno. Ne segue (n. 3. A) che la serie degli E'_{p-1} ha $p-2$ punti fissi: il che dimostra il teorema I.

§ 2. — Applicazione del teorema I alla teoria degli integrali abeliani.

7. Passiamo adesso all'applicazione, enunciata in prefazione, del teor. I.

Siano C_p, C_π due curve dei generi p, π , aventi i sistemi di integrali normali di 1^a specie $v_1 v_2 \dots v_p; u_1 u_2 \dots u_\pi$. Siano

$$\left| \begin{array}{cccc} \tau_{11} & \tau_{12} & \dots & \tau_{1p} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \tau_{p1} & \tau_{p2} & \dots & \tau_{pp} \end{array} \right|, \quad \left| \begin{array}{cccc} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1\pi} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{\pi 1} & a_{\pi 2} & \dots & a_{\pi \pi} \end{array} \right|$$

le rispettive tabelle dei secondi periodi.

Indichiamo con j, k indici variabili da 1 a p ; con i, l indici variabili da 1 a π . E supponiamo che esistano dei numeri complessi non tutti nulli π_{kl} , e degli interi h_{kl} , g_{ji} , H_{kl} , G_{ji} , soddisfacenti alle relazioni

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \pi_{kl} = h_{kl} + \sum_j g_{jl} \pi_{kj} \\ \sum_i \pi_{ki} a_{il} = H_{kl} + \sum_j G_{ji} \pi_{kj} \end{array} \right.,$$

Allora, com'è ben noto ⁽¹⁾, le equazioni

$$v_k(y_1) + v_k(y_2) + \dots + v_k(y_p) = \sum_i \pi_{ki} u_i(x) + \pi_k,$$

dove x indica un punto variabile di C_p^* ; y_1, y_2, \dots, y_p punti di C_p , e le π_k sono costanti genericamente scelte, definiscono su C_p una serie ∞^1 , di ordine p , bir. identica a C_p^* (o risp. a una involuzione di C_p^*), priva di gruppi speciali e punti fissi, avente l'indice eguale a

$$\sum_{kl} (h_{kl} G_{kl} - g_{kl} H_{kl}).$$

(o risp. a un divisore di questo numero).

8. Sia ora $p = \pi$, $\pi_{ik} = a_{ik}$. Si potranno soddisfare le (1), ponendo

$$\begin{aligned} \pi_{kl} &= 0 \quad \text{se } k \neq l, \quad \pi_{kk} = 1; \\ h_{kl} &= G_{kl} = 0 \quad \text{se } k \neq l, \quad h_{kk} = G_{kk} = 1; \\ g_{kl} &= H_{kl} = 0. \end{aligned}$$

Allora le equazioni

$$v_k(y_1) + \dots + v_k(y_p) = u_k(x) + \pi_k,$$

colle π_k genericamente scelte, rappresenteranno una serie ∞^1 d'ordine p , bir. identica a C_p^* e priva di gruppi speciali, il cui indice risulta eguale a p . Poichè nessun integrale di 1^a specie di C_p dà somma costante lungo i gruppi di tal serie, si potrà applicare il teorema I; e ne risulta l'identità birazionale delle curve C_p, C_p^* : c. d. d.

(1) Veramente l'Hurwitz, nella Sua celebre Memoria del vol. 28 dei Math. Ann., si riferisce sempre a due curve *sovrapposte*; ma molte delle Sue considerazioni si estendono immediatamente al caso di due curve *distinte*.

Chimica-fisica. — *Sul limite di visibilità dei precipitati* ⁽¹⁾.
Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO ⁽²⁾.

1. Lobry de Bruyn ⁽³⁾, dopo aver purificato dell'acqua con grande cura, in modo da averla otticamente *vuota*, ossia in modo che il fenomeno di Tyndall non fosse, con nessun mezzo, osservabile, vi aggiunse del saccarosio, e già a concentrazioni abbastanza piccole (circa 0.5 normale) notò la comparsa del cono luminoso all'ultramicroscopio.

Cöhn ⁽⁴⁾ ripeté l'esperienza, e stabilì in modo non dubbio che questo cono luminoso era dovuto effettivamente alle molecole del saccarosio.

Del resto, già la vecchia osservazione di Siedentopf e Zsigmondy ⁽⁵⁾ provava che una soluzione contenente 1 grammo di fluoresceina in 1.000.000 di litri di acqua, presenta il fenomeno di Tyndall; e la teoria di lord Rayleigh ⁽⁶⁾ dimostra che il cammino di un raggio di luce in una sospensione può essere visibile già per particelle del diametro probabile di certe specie molecolari.

Esistono poi alcune esperienze di Biltz ⁽⁷⁾ le quali presentano un notevole interesse. Questo autore, determinando il limite di visibilità dei precipitati che si formano trattando con solfuro di sodio i sali di argento, di piombo, di rame, di mercurio, trovò che esso coincide approssimativamente con la solubilità determinata col metodo della conducibilità elettrica. Se non che in questo caso possono nascere dei dubbi, sia per la facile idrolisi dei solfuri che si formano, sia per la probabile formazione di soluzioni colloidali ⁽⁸⁾.

Io ho voluto fare dapprima una ricerca sistematica sui sali d'argento per vedere se in qualche caso il metodo ottico possa essere non solo altrettanto esatto, ma preferibile al metodo elettrochimico: e mi sono proposto poi di risolvere il difficile problema della solubilità dei sali mercuriosi. Il quale assume maggiore importanza dopo i recentissimi lavori di Görski ⁽⁹⁾ e di Böttger ⁽¹⁰⁾ sulla sensibilità delle reazioni.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Genova.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1913.

⁽³⁾ Rec. d. trav. d. Pays Bas et de la Belgique, 23, 155 (1904).

⁽⁴⁾ Zeit. f. Elektr. (1909), XV, 652.

⁽⁵⁾ Ann. d. Phys. (1908), X, 1.

⁽⁶⁾ Phil. Mag. (1899), 375, vol. 47°.

⁽⁷⁾ Zeit. f. phys. Ch., 58, 288 (1907).

⁽⁸⁾ Cfr. Zsigmondy, Zur Erkenntniss der Kolloide, Jena, 1905, pag. 156 e segg.

⁽⁹⁾ Zeit. für anorg. Ch., 81, 315 (1913).

⁽¹⁰⁾ Festschrift für Otto Wallach, Göttingen, 1909, pag. 282.

2. Le misure di conducibilità di Hollemann ⁽¹⁾ portarono alla conclusione che a 13°,8 la solubilità del cloruro di argento è $0,97.10^{-5}$; con quelle di Kohl e Rose si arrivò a fissare i numeri $1,7.10^{-5}$ a 18°, e $1,6.10^{-5}$ a 25°. Determinando delle forze elettromotrici di pile di concentrazione, Goodwin stabilì che la solubilità del cloruro d'argento a 25° deve essere $1,25.10^{-5}$; e Thiel trovò $1,41.10^{-5}$.

Per il bromuro di argento si hanno misure di Kohlrausch e Dolezalek (metodo della conducibilità), e di Böttger. Questi autori trovarono rispettivamente

$$\begin{array}{ll} 5,7.10^{-7} & \text{a } 21^{\circ}.1 \\ 7,1.10^{-7} & \text{„ } 25^{\circ}.0 \\ 4,5.10^{-7} & \text{„ } 20^{\circ}.0. \end{array}$$

Goodwin trovò, coll'altro metodo elettrometrico,

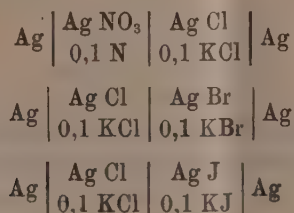
$$6,6.10^{-7} \quad \text{a } 25^{\circ};$$

e Thiel, alla stessa temperatura, $8,1.10^{-7}$.

L'ioduro d'argento, ha, secondo i differenti autori, le solubilità seguenti, alle differenti temperature:

$$\begin{array}{lll} t^{\circ} = 13 & 0,57.10^{-8} & \text{Dannel} \\ t = 21 & 1, 1.10^{-8} & \text{„} \\ t = 20 & 1, 5.10^{-8} & \text{Kohl e Dolezalek} \\ t = 25 & 1,05.10^{-8} & \text{Thiel} \\ t = 25 & 0,97.10^{-8} & \text{Goodwin.} \end{array}$$

Il coefficiente di temperatura, tra 18° e 25°, non è molto grande: ma, data la difficoltà di fare un' interpolazione ragionevole, e per aver dati comparabili, ho preferito rifare le determinazioni per $t = 18^{\circ}$. E perciò. prendendo in esame le pile del tipo



la cui forza elettromotrice venne misurata col metodo di compensazione ado-

⁽¹⁾ La bibliografia completa si trova nel primo volume del trattato di Chimica inorganica dell'Abegg.

perando una pila campione Weston e un millivolmetro di gran precisione Siemens e Halske ($1^\circ = 0.0001$ volt), in base alle notissime misure di Goodwin e di Thiel ⁽¹⁾ e alla formula di Nernst ⁽²⁾, ebbi i seguenti valori:

$$\text{Solubilità di Ag Cl} = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Ag Br} = 5,0 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Ag J} = 1,0 \cdot 10^{-8}$$

Per le ricerche ultramicroscopiche adoperai un apparecchio Siedentopf e Zsigmondy, ultimo modello, fornitomi dalla casa Zeiss di Jena. Invece della luce solare, mi valse della luce di una lampada ad arco alimentata dalla corrente stradale continua a 110 volts (25-30 ampères), con la quale, praticamente, ottenevo gli stessi risultati.

Le osservazioni venivano fatte nella camera ottica, ad una temperatura compresa tra 17 e 18 gradi.

Le soluzioni, della stessa normalità, erano aggiunte centimetro cubo a centimetro cubo, e spesso venivano lasciate a sè per parecchie ore. Prima feci le esperienze adoperando nitrato di argento e Na Cl; poi, nitrato di argento e KCl. Analogamente, per i bromuri e gli ioduri, sperimentai prima col sale di sodio, poi con quello di potassio. I risultati furono sempre praticamente identici.

Naturalmente, di volta in volta, era necessario di assicurarsi che nè l'acqua adoperata, nè le soluzioni da mescolarsi dessero il fenomeno di Tyndall; e ciò rendeva molto faticose le osservazioni.

Una concentrazione di $0,9 \cdot 10^{-5}$ mol. gr. di AgCl non permette più di vedere il cono luminoso, nè di discernere alcuna particella luminosa animata da moto browniano. In soluzioni un poco più concentrate (per esempio, $1,5 \cdot 10^{-5}$) si comincia a vedere qualche cosa, cosicchè la *visibilità* può essere ritenuta compresa tra questi due limiti. Coincide dunque colla *solubilità*.

Per il bromuro di argento, si hanno i due numeri estremi

$$4 \cdot 10^{-7} \quad \text{e} \quad 5 \cdot 10^{-7};$$

e per l'ioduro,

$$0,8 \cdot 10^{-8} \quad \text{e} \quad 1 \cdot 10^{-8}.$$

2. I metodi elettrochimici per la determinazione della solubilità del calomelano conducono a risultati contraddittorii e discordanti ⁽³⁾. Le misure più note sono quelle di Behrend ⁽⁴⁾, che a 18° trovò $0,75 \cdot 10^{-6}$, e di Ley e

⁽¹⁾ Zeit. für anorg. Chem., 24, 12.

⁽²⁾ Theor. Chem. (1913), pag. 786.

⁽³⁾ Vedi Abegg, loc. cit., vol. II, pag. 600.

⁽⁴⁾ Z. f. phys. Ch., 11, 466.

Heimbucher ⁽¹⁾ che trovarono $0.8 \cdot 10^{-6}$. Altre misure (metodo della conducibilità) dettero $1,6 \cdot 10^{-6}$ e $6,0 \cdot 10^{-6}$.

Per via ottica, io ottenni, come media, $4,5 \cdot 10^{-6}$.

Le misure venivano fatte all'ultramicroscopio, nel modo descritto, mescolando soluzioni di Hg NO_3 e di Na Cl oppure KCl .

Le soluzioni di Hg NO_3 venivano preparate esattamente col metodo che servì a Cox ⁽²⁾ per studiare l'equilibrio tra gli ioni Hg^{++} e gli ioni Hg^+ , nelle soluzioni di sali mercuriosi. In base ai numeri di questo autore, fu calcolata sempre la normalità relativa agli ioni Hg^+ . Naturalmente, resterebbe sempre da vedere con quale legge varia l'equilibrio fra le due specie di ioni colla diluizione. Ad ogni modo, già alla concentrazione di $5 \cdot 10^{-6}$ si apprezza il cono luminoso.

Nel caso del Hg Br , la visibilità si spinge fino a $3 \cdot 10^{-7}$.

Intanto è notevole il fatto che, per il calomelano, il valore della solubilità ottenuto coll'ultramicroscopio, ossia identificando la solubilità col limite di visibilità del precipitato, porta a un accordo tra la teoria e l'esperienza, accordo che altre misure non possono raggiungere perchè si basano sopra ipotesi inaccettabili ⁽³⁾.

La differenza tra l'affinità di un metallo per il cloro gassoso e il calore di formazione del cloruro corrispondente è, secondo la teoria di Nernst ⁽⁴⁾, da porsi eguale a 0,212 volts.

Nel caso del calomelano si avrebbe:

$$A = n. 23406 E = 62630 + 4,571 T \log T + 4,571 CT,$$

dove A rappresenta l'affinità, secondo la definizione di Van't Hoff; E la f. e. m. espressa in volts, T la temperatura assoluta, C la costante chimica del cloro, n la valenza che qui si può porre uguale a 2, riferendoci a Cl_2 .

62630 è il calore di formazione del calomelano partendo dal mercurio liquido e cloro gassoso, alla temperatura di 290 gradi assoluti.

Ponendo dunque $C = 3,1$, si avrebbe

$$A = 1,465 \text{ volts.}$$

Ora, nell'ipotesi che la dissociazione del calomelano possa ritenersi — almeno in prima approssimazione, nelle condizioni in cui ci poniamo nella osservazione ultramicroscopica — *normale e completa*, in modo che la con-

⁽¹⁾ Z. f. Elektr., 10, 303.

⁽²⁾ Z. f. Anorg. Ch., 40 (1904), 146.

⁽³⁾ Vedi a questo proposito la discussione di Ley e Heimbucher, loc. cit.

⁽⁴⁾ Ueber die Berechnung elektromotorischen Kräfte aus thermischen Grössen Ber. d. preuss. Ak. (1909), 247.

centrazione degli ioni possa porsi senz'altro uguale alla solubilità, si ha (1)

$$(1) \quad A = E_s = E_a + E_c - 0,058 \log p \left(\frac{1}{n_c} + \frac{1}{n_a} \right),$$

dove E_s rappresenta la tensione di scomposizione del sale in soluzione satura, ed E_a , E_c il potenziale elettrochimico anodico e catodico; $p = p_{Hg} = p_{Cl}$ la concentrazione degli ioni, $n_c = n_a = 1$ le valenze del catione e dell'anione. Nel caso nostro, ponendo

$$E_a = + 1,353$$

$$E_c = + 0,753$$

$$p = 4,5 \cdot 10^{-6},$$

si ha

$$A = 1,454 \text{ volts.}$$

Bisogna però osservare che il valore, adottato più sopra, della costante chimica del cloro, è solo provvisorio. In base alla teoria cinetica, la costante chimica di un gas biatomico si calcola in funzione del peso molecolare e del raggio molecolare medio (*); e si ottiene

$$C = 1,61,$$

partendo dalle formole di Sutherland e dalla teoria dei dielettrici di Clausius-Mossotti.

Si avrebbe, così,

$$A - Q = 0,170 \text{ volts:} \quad (Q = 62630)$$

e, dunque,

$$A = 1,42 \text{ volts.}$$

Senonchè, anche il valore di C , che serve per questo calcolo, data l'incertezza nelle determinazioni del raggio molecolare medio, non può essere considerato come il valore più basso che possa assegnarsi teoricamente alla costante chimica del cloro. Anche le ipotesi che servono per ricavarlo sono approssimate e valgono solo nei limiti di temperatura nella quale sono valide le formole della teoria cinetica di Maxwell e Boltzmann.

(1) Bodländer, Zeit. f. physik. Ch., 27, 55.

(*) Sackur, Ann. de Physik (1913), vol. 40, pag. 67.

Chimica fisica. — *Sul calore specifico dei sali idrati* ⁽¹⁾. Nota di LUIGI ROLLA e LUIGI ACCAME, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO ⁽²⁾.

1. Gli equilibri nei sistemi eterogenei aventi una fase gassosa, si calcolano, in base al principio di Nernst, colla formola:

$$(1) \quad \ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\Sigma v \varphi(T) dT}{T^2} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\Sigma n f(T) dT}{T^2} + \Sigma v i,$$

dove K, Q_0 , R sono rispettivamente la costante di equilibrio, la tonalità termica della reazione per $T=0$, la costante dei gas $=1,985$;

$\frac{d\varphi(T)}{dT}$, $\frac{df(T)}{dT}$ rappresentano rispettivamente i calori molecolari a pressione costante dei gas e dei corpi che costituiscono le fasi condensate; per Σv , Σn s'intendono le somme algebriche delle molecole condensate e gassose che si formano e che scompaiono nelle reazione:

e le i sono le « costanti chimiche » dei corpi che costituiscono la fase gassosa.

La (1) si può scrivere

$$(2) \quad \ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} (\Sigma v C_p + \Sigma n c) dT + \Sigma v i,$$

dove ΣC_p è la forma algebrica dei calori molecolari a pressione costante dei corpi gassosi, e $\Sigma n c$ è la somma algebrica dei calori molecolari dei corpi solidi.

Nel caso della dissociazione dei sali idrati, il calcolo numerico presuppone la conoscenza della variazione del calore molecolare del vapor d'acqua e della sua forma di condensazione colla temperatura, nonchè la conoscenza dei calori molecolari dei due sali idrati coesistenti col vapor d'acqua.

Ora, dalle misure di Dieterici ⁽³⁾, si deduce che il calore molecolare medio, tra 0° e 80° , dell'acqua, è precisamente 18; e dunque, ponendo, con Nernst ⁽⁴⁾,

$$\lambda = 13422 - 9,806 T,$$

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Genova.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1913.

⁽³⁾ Ann. d. Phys. (4), 16, 610 (1905).

⁽⁴⁾ Verh. d. d. phys. Gesell. (1909), pag. 313.

essendo λ il calore molecolare di vaporizzazione dell'acqua, si ha

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - c = -9,806,$$

e, quindi,

$$C_p = 8,19.$$

Nernst suppone altresì che la differenza tra il calore molecolare, a pressione costante, del vapore e della sua forma di condensazione, allo zero assoluto, sia eguale a 3,5: cosicchè il calore di vaporizzazione molecolare del ghiaccio venga espresso dalla relazione

$$q = 11938 + 3,5 T - 0,0096 T^2.$$

Quest'ipotesi è solo approssimata e provvisoria, e dunque c'è un'incertezza sul valore della « costante chimica » dell'acqua. La quale, se si dovessero generalizzare i risultati di certe esperienze sui gas biatomici ⁽¹⁾, dovrebbe avere un valore più piccolo di quello calcolato da Nernst ⁽²⁾.

2. Se si considerano due sali, per esempio il solfato di magnesio e quello di zinco eptaidrati, per cui si abbiano gli equilibri



alla temperatura assoluta T , alla quale il primo ha una tensione di dissociazione p e l'altro p' , si ha, per la (2),

$$(3) \quad \log p = -\frac{Q_0}{RT} + 1,75 \log T + \frac{B}{R} T + i$$

$$(4) \quad \log p' = -\frac{Q'_0}{RT} + 1,75 \log T + \frac{B'}{R} T + i,$$

essendo

$$R = 4,571$$

$$Q'_0 = Q' - 3,5 \times 290 - B \cdot 290^2$$

$$Q_0 = Q - 3,5 \times 290 - B' \cdot 290^2,$$

(dove Q, Q' è il calore molecolare d'idratazione a temperatura ordinaria),
e

$$B = \beta + (b - b_1) = \frac{C_p - \Sigma C_{\text{MgSO}_4} - 3,5}{2 \times (273,1 + t)}$$

$$B' = \beta' + (b' - b'_1) = \frac{C_p - \Sigma C_{\text{ZnSO}_4} - 3,5}{2 \times (273,1 + t)},$$

⁽¹⁾ Eucken, Preuss. Akad. d. Wiss., 1912, pag. 141.

⁽²⁾ loc. cit., pag. 325.

dove C_p è il calore molecolare del vapore a temperatura T ;

ΣC_{MgSO_4} , ΣC_{ZnSO_4} rappresentano le differenze dei calori molecolari delle due forme d'idratazione del solfato di magnesio e del solfato di zinco rispettivamente;

e t è la temperatura centigrada alla quale si fanno le misure calorimetriche.

Sottraendo la (4) dalla (3). si ha

$$RT \log \frac{p}{p'} = Q' - Q + (B - B')(T^2 + 290^2),$$

ossia

$$(5) \quad (B - B') = \frac{RT \log \frac{p}{p'} - (Q' - Q)}{T^2 - 290^2}.$$

Così è possibile di calcolare la differenza dei calori specifici dell'ultima molecola di acqua di cristallizzazione nei due sali alla temperatura t . Intanto, siccome nel nostro caso è $Q > Q'$ e, alle temperature alle quali sono valide simultaneamente le [I] e le [II],

$$p' > p,$$

dal lato qualitativo, senza fare calcoli, la semplice ispezione della (5) fa vedere che il calore specifico dell'ultima molecola del solfato di zinco eptaidrato supera quello della settima molecola del solfato di magnesio. Questo risultato, che impone un limite alla validità della legge di Garnier-Kopp, opportunamente generalizzato, può condurre a deduzioni interessanti sulla costituzione degli idrati, specialmente quando ci si ponga dal punto di vista della teoria werneriana.

La verifica sperimentale fu eseguita usando un calorimetro a toluolo ⁽¹⁾. La temperatura di questa era quella del ghiaccio fondente; e il sale, polverizzato, veniva messo in un cucchiaino di platino di circa 4 centimetri cubici di capacità, il quale era poi immerso in una grande provetta, in fondo alla quale si trovava un po' di mercurio, posta in un termostato a 18°. La tara dell'apparecchio fu fatta coll'acqua e, come media di parecchie determinazioni, tutte concordanti, si trovò che un grado della scala corrispondeva a 1,037 calorie.

I sali venivano analizzati di volta in volta. Provenivano dalla fabbrica Merck. Il solfato di zinco a sei molecole di acqua veniva preparato facendo la soluzione satura del sale eptaidrato e mantenendola a una temperatura di circa 45° per almeno una giornata.

(1) Vedi Schottky, Phys. Zeit. 10, 634 (1909).

La seguente tabella dà i risultati ottenuti:

Solfato di zinco.

Peso del sale adoperato	Molecole d'acqua di cristall.	Gradi della scala (°)	Calore molecolare
3,2331	6,84	18,1	91,824
3,2269	6,83	18,3	92,783
2,0774	6,87	11,6	91,768
2,6576	6,84	14,5	84,540
2,8950	6,83	15,7	85,617

Siccome ciascuno di questi rappresenta una miscela di sale epta- ed esa-idrato, dai valori di questa tabella, stabilendo dei sistemi di equazioni lineari a due incognite, e poi prendendo la media dei valori ottenuti, si ricava, per $t = 9^{\circ}$,

Calore molecolare del $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 93,66$

" " " $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 80,75$.

Cosicchè l'ultima molecola di acqua nel solfato di zinco eptaidrato ha un calore molecolare uguale a 12,91 calorie.

Quanto al solfato di magnesio, l'esperienza fu condotta in modo identico; solo si preparava il sale meno idratato formando la soluzione satura di quello con sette molecole d'acqua di cristallizzazione e mantenendolo per una giornata alla temperatura di circa 60° , e cioè al di sopra del punto di trasformazione. Bastava per ciò scaldare, in una stufa o in un termostato, a questa temperatura, il sale eptaidrato in un vaso chiuso, e poi asciugarlo rapidamente su carta bibula.

La seguente tabella dà i risultati ottenuti:

Solfato di magnesio.

Molecole d'acqua (di cristallizzazione)	Calore specifico
6,00	0,357
5,96	0,341
5,95	0,351
6,03	0,353
6,1	0,350

Dai numeri dell'ultima colonna si deduce che, in media, il calore molecolare del solfato di magnesio esaidrato è da porsi uguale a 79,657 calorie.

Prendendo come base il valore trovato da Kopp (*), il calore molecolare del solfato di magnesio eptaidrato sarebbe 88,97. Allora quello dell'ultima molecola d'acqua di cristallizzazione sarebbe 9,31.

(¹) Ogni numero rappresenta la media di parecchie determinazioni.

(*) Landolt-Börnstein, Meyerhoffer, ed. 1913, pag. 309.

Dalla (5), ponendo

$$Q' = 14026$$

$$Q = 14576$$

$$T = 291,1$$

$$\log \frac{p}{p'} = 0,1732$$

e

$$\Sigma C_{ZnSO_4} = 12,91,$$

si calcola

$$\Sigma C_{MgSO_4} = 10,09.$$

Senonchè, esperienze accurate sul sale di magnesio eptaidrato ci hanno dimostrato che il calore specifico di questo si avvicina assai a quello dell'esaidrato, sicchè la differenza tra il valore teorico e quello sperimentale crescerebbe ancora.

Questa asserzione è dimostrata dai numeri seguenti:

Solfato di magnesio.

Molecole d'acqua	Calore specifico
6,96	0,348
6,78	0,357
6,82	0,349

Dai quali risulta che la differenza dei calori molecolari del sale eptaidrato ed esaidrato scenderebbe a 6,86 calorie.

3. Per il calcolo dei calori molecolari dei sali idrati è interessante di considerare il caso in cui $p = p_1$.

In base alle (2), per due sali che dessero luogo agli equilibri



si avrebbe

$$\log p^{(n-m)} = -\frac{Q_0}{RT} + (n - m) 1,75 \log T + \frac{A}{R} T + (n - m) i$$

$$\log p^{(n-m')} = -\frac{Q'_0}{RT} + (n - m') 1,75 \log T + \frac{A'}{R} T + (n - m') i$$

$$(m - m') \log p = \frac{Q_0 - Q'_0}{RT} + (m - m') 1,75 \log T + \frac{(A - A')}{R} T + (m - m') i$$

essendo

$$Q = Q^0 + (n - m) \times 3,5 \times 290 - A \cdot 290$$

$$Q' = Q'_0 + (n - m') \times 3,5 \times 290 - A' \cdot 290$$

con

$$A = \frac{(n-m)\beta - \Sigma c - (n-m)3,5}{2 \times (273,1 + t)},$$

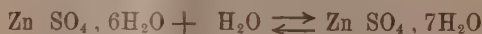
$$A' = \frac{(n-m')\beta - \Sigma c' - (n-m')3,5}{2 \times (273,1 + t)},$$

dove Σc , $\Sigma c'$ significano rispettivamente le differenze dei calori molecolari dei due sali $S, n aq$; $S, m aq$ e $S', n aq$; $S', m' aq$.

Si otterrebbe infine

$$(6) \quad - (m - m') \log p = \frac{Q - Q'}{RT} - \frac{(m - m') 3,5 \log T}{RT} - \\ - (m - m') 1,75 \log T - (m - m') i - (A - B) \left[\frac{T}{R} + \frac{290^2}{RT} \right].$$

Il caso particolare in cui $n = 7$, $m = 4$; $m' = 6$, si conosce assai bene sperimentalmente per quanto riguarda gli equilibri:



In questo caso, la (6) si scrive:

$$\frac{Q'' - Q'}{R\theta} - \frac{7 \times 290}{R\theta} - 3,5 \log \theta - 2i - \\ - (A - B) \left[\frac{\theta}{R} - \frac{290^2}{R\theta} \right] = - 2 \log p_1,$$

$$\frac{Q'' - Q'}{R\tau} - \frac{7 \times 290}{R\tau} - 3,5 \log \tau - 2i - \\ - (A - B) \left[\frac{\tau}{R} - \frac{290^2}{R\tau} \right] = - 2 \log p_2,$$

dove Q'' è il calore che si sviluppa quando tre molecole d'acqua, allo stato di vapore, si uniscono, alla temperatura ordinaria, al solfato ferroso tetra-

(1) La teoria svolta da uno di noi in un lavoro precedente (Gazz. Chim. it. (1912), vol. XLII, pag. 290) parte realmente dall'ipotesi, accettata del resto in tutti i trattati classici, che anche nella dissociazione del solfato ferroso eptaidrato si formi il sale a sei molecole di acqua. Esperienze e analisi accurate fanno ritenere che si formi il tetraidrato, e ciò sta in accordo coi risultati di Fraenkel (Z. anorg. Ch. 55, 223 (1907) avuti studiando la curva di solubilità del $\text{Fe SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$.

Per la ricerca di allora, che riguardava i sali misti di solfato ferroso e di solfato di zinco e di magnesio, era assolutamente indifferente il conoscere la forma di idratazione dei sali che prendevano origine dal processo dissociativo; e perciò i risultati non mutano in nulla.

idrato; θ, τ sono rispettivamente le temperature assolute alle quali il solfato di zinco eptaidrato e quello di magnesio hanno la stessa tensione (rispettivamente p_1 e p_2) del solfato ferroso.

Inoltre si deve porre

$$A = \frac{3B - \Sigma C_{(Fe SO_4, 7H_2O - Fe SO_4, 4H_2O)} - 3 \times 3,5}{2(273,1 + t)}.$$

Dalle (7) e (8) si calcola, come valore medio,

$$\Sigma C_{(Fe SO_4, 7H_2O - Fe SO_4, 4H_2O)} = 27,16,$$

ponendo

$$\Sigma C_{Mg SO_4} = 6,86 \quad e \quad \Sigma C_{Zn SO_4} = 12,91,$$

$$\theta = 289,5 \quad \tau = 317,1$$

$$p_1 = 0,0102 \text{ (atmosfera)} \quad p_2 = 0,0675 \text{ (atmosfera)}.$$

Nella seguente tabella sono riassunti i risultati delle esperienze sul solfato ferroso. Per preparare il sale meno idratato si faceva la soluzione satura del sale ferroso eptaidrato in una bevuta munita di un tappo con due fori per i quali passavano due tubi di vetro, da uno dei quali si aspirava colla pompa ad acqua e dall'altro s'introduceva una corrente di gas illuminante, privato di tutte le sostanze ossidanti mediante gorgogliamento in una soluzione di pirogallolo e potassa.

Riempita così di gas la bevuta, a pressione ridotta, si teneva per molte ore in un termostato a 60 gradi: il sale ottenuto si asciugava rapidamente e si analizzava precipitando il ferro con ammoniaca e pesandolo come sesquiossido.

TABELLA.

Peso	Mol. d'acqua	Deviazione	Cal. mol.
2,3478	4,886	12,5	72,9371
3,3301	5,045	17,2	72,9371
2,4171	5,067	12,9	74,5373
2,9413	5,040	15,4	72,8274
2,9984	7,0393	17,85	92,843
2,9600	7,023	{ 17,05 16,85	91,451

Con questi dati, considerando che ciascun sale è la miscela di eptaidrato e di tetraidrato, si calcola

$$\text{Cal. mol. } Fe SO_4, 7H_2O = 92,147$$

$$\text{Cal. mol. } Fe SO_4, 4H_2O = 63,587.$$

Dunque il valore trovato per

$$\Sigma C_{(Fe SO_4, 7H_2O - Fe SO_4, 4H_2O)}$$

è 28,56. L'accordo fra la teoria e l'esperienza è sufficiente, dato il genere di misure e gli errori notevoli a cui vanno soggette.

4. Le misure eseguite sul sale di zinco e su quello di magnesio monoidrati provarono che, in media, il calore molecolare del primo è 34,73 (a 9°), e quello del secondo è 33,21.

Dunque la legge di Garnier-Kopp si trova, almeno approssimativamente, verificata, quando si consideri il calore specifico di un numero notevole di molecole di acqua. Ciò significa che il valore, eccezionalmente alto, dell'ultima molecola d'acqua del solfato di zinco, e quello, più basso, dell'ultima molecola d'acqua del solfato di magnesio trovano un compenso in modo che, in media, il calore molecolare totale dell'acqua di cristallizzazione è, alla temperatura ordinaria, uguale a quello del ghiaccio.

Chimica. — *I componenti dell'essenza di Seseli Bocconi* ⁽¹⁾.
Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO ⁽²⁾.

Lo studio dell'essenza di Seseli Bocconi fu da noi iniziato nel 1911 ⁽³⁾. Furono allora trovati nella essenza due Terpeni: L. α -Pinene, in prevalenza, e D. β -Fellandrene, composti aldeidici ed alcoli. Si constatò l'assenza di Fenoli. Scopo di questa ricerca fu di stabilire le formole dei composti aldeidici ed alcoolici, i loro rapporti, ricercare gli acidi che esistono in piccola quantità allo stato libero, ed in prevalenza combinati cogli alcoli.

Distillammo kgr. 574 di pianta (proveniente dall'isola di S. Pietro, dalla località detta « Tacche Giance ») che ci diedero gr. 1174 di essenza (resa 2,4%). Costanti: Nd. 1,4652 ($T=22^\circ$); $\alpha_d = +3^\circ,82$; $P_s = 0,8526$; N.° ac. 1,1; I. s. 56,02; I. Acetil. 77,2. Alcool comb. = 15,40%; Etere 7,352%.

L'essenza che colora energicamente il reattivo di Schiff, si sbatte con bisolfito per toglierne i composti carbonilici che danno composti bisolfidici ben cristallizzati. Di questi ci occuperemo più avanti. L'essenza dopo questo trattamento e successiva lavatura con acqua e carbonato sodico, si secca e si distilla frazionatamente nel vuoto sino a raggiungere la temperatura di 96° ; facendo 5 frazioni: I (80°), II (86°), III (91°), IV (94°), V (96°) ($H=30$ mm.) che costituiscono la parte terpenica della essenza ossia (come risulta dalla Nota precedente) il miscuglio di L. α -Pinene e di D. β -Fellandrene; il primo prevalente nelle prime ed il secondo nelle ultime frazioni.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 18 luglio 1913.

⁽³⁾ Accad. Lincei, vol. XX, ser. 5^a, 2° sem., fasc. 6°, pag. 249 e fasc. 9°, pag. 481; Gazz. Chim., anno XLIII, parte I, pag. 402.

Il residuo, il quale contiene la maggior parte degli alcoolici e degli eteri della essenza, viene saponificato con potassa alcoolica e distillato in corrente di vapore. Nella parte volatile si ricercarono gli alcoolici e nelle acque alcaline gli acidi.

Acidi dell'essenza. — Le acque alcaline distillate in corrente di vapore, fino ad esaurimento della parte volatile, si acidificano con acido solforico e si ridistillano in corrente di vapore fino a quando le acque non presentano più la reazione acida. Sulle acque si stratifica un acido grasso oleoso; giallognolo, che ha un odore simile a quello dell'acido valerianico e che viene separato. Le acque madri si alcalinizzano con idrato di Bario, il cui eccesso si elimina trattando con anidride carbonica a caldo. Il liquido filtrato si svapora completamente ed il sale residuo si riprende con acido solforico e si distilla in corrente di vapore. Si ottiene un'altra porzione di liquido oleoso che si unisce alla precedente perchè ne ha tutti i caratteri. L'insieme si sbatte con un poco di acqua contenente un poco di carbonato sodico per eliminare gli acidi di basso peso molecolare e si distilla a pressione ridotta, dopo essiccamento sopra solfato sodico ($H=55$ mm.). Una piccola parte passa a 80° , poi la temperatura sale a 114° restando fissa per tutta la distillazione. La frazione seconda dà:

Ps (15) 0,94314; Nd 1,4046; $\alpha_d + 14^\circ,48$.

Numero di Bromo. — Saggiato per i doppi legami col bromo si dimostra saturo.

Amide. — Gr. 2 si salificano con Na^2CO^3 , si tira a secco in stufa a 100° . Il sale è molle, saponoso, fonde facilmente. Si mescola con eccesso di NH_4Cl , si scalda in tubo chiuso a 230° per 4 ore. La massa si estrae a caldo con alcool, si svapora, si riprende con etere secco e si filtra. Per svaporamento cristallizza l'amide, che fonde a 56° .

Sali. — Gr. 3 di acido si salificano con idrato di bario. Dal sale di Ba si fanno i sali di Pb, Cu, Ag. Il sale di Pb è bianco e solubile in acqua, quello di Cu verde e meno solubile: bianco e meno solubile degli altri quello di Ag. Analizzato, questo dà:

Sost. 0,2315; CO^2 0,2394; H^2O = gr. 0,0895; Ag gr. 0,1204.

Da cui:

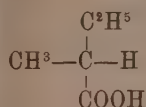
C % = 28,24; H % = 4,29; Ag % = 52,00.

Queste cifre portano ad un acido $C^5H^{10}O^2$, da cui, calcolando, si ha:

C % = 28,70; H % = 4,26; Ag % = 51,67.

Si tratta di un acido valerianico. Le sue costanti fisiche e le sue proprietà

ottiche lo rivelano per l'acido *metiletilacetico*



pel quale si ha:

$$\text{Ps } 0,9410; \quad \alpha_d = + 17^{\circ},85 \text{ } (^1).$$

Questo acido fu già rinvenuto allo stato di ester nella radice di Angelica Arcangelica, ove si trova pure il β -felandrene; nel Caffè e nell'essenza di Camphaca. Le parti più volatili danno le reazioni dell'acido *formico* e dell'acido *acetico*.

Composto carbonilico. — Il composto bisolfítico che si ottenne dall'essenza viene decomposto con carbonato, e distillato in corrente di vapore; e l'olio che si separa viene purificato di nuovo, facendolo passare per il bisolfito da cui si riprende. Questo composto della cui esistenza abbiamo già parlato nella prima Nota sull'essenza della Seseli (*), fu ottenuto nella quantità di gr. 6 circa. Ha le seguenti proprietà: Olio incolore, di odore straordinariamente intenso e caratteristico di citrioli maturi, gradevole a grande diluizione.

$$\begin{array}{l} \text{Ps } 0,9025; \quad \text{Nd } 1,4495; \quad \alpha_d = - 1,419 \\ (\text{Conc. } 21,41 \text{ in alcool}; \quad \text{dev} = - 0^{\circ},304). \end{array}$$

Colora intensamente il reattivo di Schiff; riduce il nitrato di Argento ammoniacale. Reagisce rapidamente col bisolfito sodico dando un prodotto solido, bianco, cristallino un poco solubile in acqua. Con la fenilidrazina e colle idrazine in genere non dà prodotti cristallini. Con la semicarbazide dà un semicarbazone che fonde sempre assai incostantemente. Greggio rammolisce a 36° e va a fondere a 114°. Ricristallizzato anche ripetutamente e frazionatamente; fonde sempre da 140° a 180°. Si altera col tempo, spontaneamente, dando l'odore caratteristico dell'aldeide.

Nè l'analisi del composto, nè quella del semicarbazone ci permisero di fissare la formola grezza. Tentammo allora di ottenere l'ossima, sia partendo dal composto isolato, sia partendo direttamente dall'essenza: scaldando quest'ultima a ricadere, per molto tempo, in soluzione alcoolica al 90 %, in presenza di cloridrato di idrossilammina e di bicarbonato sodico che veniva aggiunto a poco a poco. In entrambi i casi dopo eliminazione dell'alcool e, eventualmente, del terpene resta un olio giallo di odore acutissimo, caratteristico, dal quale si depongono lentamente dei cristalli. Questi vengono

(¹) Ber. 32, pag. 1089.

(*) Loc. cit., pag. 482.

raccolti e ricristallizzati dall'alcool etilico. Si presentano molli, in masse dal punto di fusione che va da 96° sino a 118° e che ricristallizzando non migliora. I composti colla Benzidrazide e colla M-Nitrobenzidrazide che si preparano agendo sul composto carbonilico sono alterabilissimi e non bene cristallizzati.

Quantunque le analisi, come avemmo ad osservare, non ci abbiano permesso di dedurre una formola grezza per il composto carbonilico; pure siamo portati a ritenere che si tratti prevalentemente di un'aldeide ad alto peso molecolare in miscuglio con un'altra di composizione più semplice ma della medesima natura. Ma alla formola del composto principale venimmo per altra via, come vedremo appresso.

Alcooli. — La parte meno volatile dell'essenza, dopo trattamento con bisolfito, saponificazione e distillazione in soluzione alcalina, consiste di olio di odore gradevole di cui: $N_d = 1,4689$; $\alpha_d = +17^{\circ},56$.

Gr. 30 di questo olio si mettono con eguale peso di anidride ftalica e si scaldano a bagno maria per 48 ore circa; indi la massa si versa in 400 cmc. di acqua alcalina per CO^3Na^2 ; si estrae la soluzione alcalina ripetutamente con etere indi vi si scioglie, scaldando a bagno maria della soda caustica, sino a che lo strato bruno che si viene separando in questo modo dalla massa, più non aumenti in modo visibile. Questo, separato, saponificato e distillato in corrente di vapore: dà un olio di odore gradevole caratteristico (circa gr. 5) del quale:

$$P_s = 0,8918 \text{ (} 17^{\circ},5 \text{)}; \quad N_d = 1,4559; \quad \alpha_d = -6^{\circ},85;$$

e l'analisi dà:

I sost. gr. 0,3251: $\text{CO}^2 = \text{gr. } 0,8839$; $\text{H}^2\text{O} = \text{gr. } 0,3624$;

II sost. gr. 0,2314: $\text{CO}^2 = \text{gr. } 0,6262$; $\text{H}^2\text{O} = \text{gr. } 0,2625$.

Trovato:

	I	II
C %	74,13	74,58
H %	12,34	12,60

La combinazione si avvicinerrebbe ad un $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$. Calcolato: C% 73,7 H% 12,3, ma con questa formola, solo approssimativa, non si accordano le proprietà fisiche e le costanti calcolate, nè le proprietà chimiche. Difatti, l'alcool assorbe *Bromo*, ma in quantità tale che dobbiamo ritenere che si tratti di un miscuglio di un alcool saturo e di uno non saturo. L'*isocianato di fenile* vi reagisce dando una massa cristallina di urea.

Non essendo possibile di ottenere prodotti cristallini che ci permettesero di separare i due alcooli, nè potendo, per la piccola quantità ricorrere

con probabile successo alla distillazione frazionata, per raggiungere l'intento, ne tentammo l'ossidazione col miscuglio di Beckmann, nella speranza di ottenere dei derivati più accessibili e per vedere almeno la natura di detti alcoli. Con ciò si giunse a risultati insperati.

Gr. 4 di alcool (tutta la quantità disponibile) si fecero gocciolare in una soluzione di gr. 5 di bicromato di potassa, cmc. 4 di acido solforico concentrato e cmc. 25 di acqua. La massa si riscalda vivamente colorandosi in verde cupo. Dopo un'ora si riscaldò a b. m. per decomporre i composti cromatici eventualmente formati, si estrasse con etere replicatamente. L'etere lavato con soluzione di soda, distillato lentamente, lasciò un residuo oleoso che si sbattè con una soluzione di bisolfito sodico al 40 %. Si ottenne così la separazione di un composto cristallino, che lavato con alcool ed etere, alla pompa, si decompose con carbonato sodico distillandolo poi in corrente di vapore. Si ebbe un olio di odore acuto, *assai simile a quello dell'aldeide originale della pianta*, (gr. 0,8) e che, seccato su solfato sodico, presentò caratteri seguenti:

Nd = 1,4586 ($T = 14^{\circ}$); Ps 0,9169; $\alpha_d = -7^{\circ},15$
(conc. 12,28 %; dev = $0^{\circ},878$). P. eb. 202° ad $H = 755$ mm.

Si combina colla semicarbazide, dando un prodotto cristallino bianco che fonde a $164-170^{\circ}$ grezzo. Ricristallizzato dall'alcool metilico, il punto di fusione si abbassa sino a $148-158^{\circ}$, nè è possibile per ricristallizzazioni successive ottenere un punto di fusione migliore. Analizzato, dà:

I sost. gr. 0,1886: CO² gr. 0,4368; H²O gr. 0,1635;
II sost. gr. 0,0839: N cmc. 14,6 ($T = 16^{\circ}$; $H = 752$ mm.);
N = gr. 0,01684.

Da cui

C % = 63,13; H % = 9,62; N % = 20,07.

Calcolato per C¹¹H¹⁰ON³ (corrispondente a C¹⁰H¹⁶O)

C % 63,1; H % 9,1; N % 20,1.

Al polarimetro dà $\alpha_d = -8^{\circ},64$ (conc = 2,77 in alcool; dev = $-0^{\circ},234$).

Il composto carbonilico assorbe una piccolissima quantità di Bromo. Colora il r.^o di Schiff con *grande rapidità*; facendo la prova comparativamente con l'aldeide della pianta e colla diidrocuminica la velocità di colorazione è uguale per le due prime; molto minore per l'ultima. Il composto è quindi una aldeide e le attribuiamo la formola grezza C¹⁰H¹⁶O. *Non avendo doppi legami*, si ha $M = 45,31$; calc. per C¹⁰H¹⁶O si ha $M = 44,11$.

La parte che non si combinò col bisolfito e l'etere di lavaggio del composto cristallino estratti con etere, lasciano un olio che venne frazionato nel vuoto. Di esso una parte cristallizza in ciuffi di aghi che spremuti e

lavati alla pompa hanno un forte odore canforico e fondono a 152-153°. Non colorano affatto lo Schiff.

Il risultato di questa esperienza è:

- I) la parte alcoolica della essenza è un miscuglio di due alcoli;
- II) uno dei due alcoli è certamente primario e della formola $C^{10}H^{18}O$ ed è questo che per ossidazione dà l'aldeide che è identica a quella contenuta nella pianta;
- III) l'aldeide che è contenuta nella pianta ha la formola $C^{10}H^{16}O$;
- IV) il secondo alcool è probabilmente secondario e da esso ha origine la sostanza di p. fus. 152-153°, di odore e aspetto canforico.

Riassumendo, nell'essenza di Seseli Bocconi sono contenuti i seguenti componenti:

- 1°) L. α -Pinene;
- 2°) D. β -Fellandrene;
- 3°) Aldeide, dall'odore, caratteristico, satura, della formola $C^{10}H^{16}O$ biciclica (per le sue proprietà fisiche in rapporto alla sua composizione);
- 4°) un secondo composto carbonilico che l'accompagna;
- 5°) un alcool primario $C^{10}H^{18}O$ biciclico saturo;
- 6°) un alcool secondario non saturo;
- 7°) acido D. Metiletilacetico; acidi formico ed acetico.

Sulle formole ammissibili per i composti ossigenati principali torneremo in una apposita Nota.

Chimica. — *Sulla formula del cloridrato di apomorfina* ⁽¹⁾.
Nota del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrisp. A. PERATONER ⁽²⁾.

Sulla composizione del cloridrato di apomorfina, e segnatamente sul contenuto d'acqua di cristallizzazione di questo sale, si hanno nella letteratura indicazioni molto discordanti.

Matthiessen e Wright ⁽³⁾ che, come è noto, ottennero per i primi l'apomorfina, affermarono che il cloridrato non contiene acqua di cristallizzazione; è però da notarsi, che le analisi da loro riportate, le quali conducono esattamente alla formula $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl$, furono eseguite sopra sostanza dissecata a bagno-maria. Al contrario, secondo analisi, molto più recenti, di E. Schmidt e R. Gaze ⁽⁴⁾, il cloridrato di apomorfina conterrebbe acqua di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 29 luglio 1913.

⁽³⁾ Ann. d. Chem., Supplem., 7, 172 (1870).

⁽⁴⁾ Apoth. Ztg., 23, 657 (1908); Zentralblatt 1908, II, 1187.

cristallizzazione: ma la percentuale di essa, pur essendo abbastanza coincidente in campioni di provenienza diversa (3,61-3,95 %), non corrisponde nè alla formula $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl + H_2O$, per cui si calcola 5,56 %, nè a quella $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, che esige solo 2,89 %. Tale incertezza si ripercuote nelle indicazioni delle varie Farmacopee, le quali, per il maggior numero, non fanno alcun cenno dell'acqua di cristallizzazione⁽¹⁾, mentre la Farmacopea germanica⁽²⁾, riferendosi forse alle succitate analisi di E. Schmidt, indica nell'ultima edizione la formula $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$.

Un'altra indicazione, anch'essa divergente da quelle sopra riferite, è dovuta infine a D. B. Dott⁽³⁾, il quale, in un campione di cloridrato di apomorfina di vecchia data, ricristallizzato da acqua acidulata e disseccato a temperatura ordinaria, avrebbe rinvenuto 5,21 % di acqua. Lo stesso autore anzi, appoggiandosi su questo risultato e sopra alcune determinazioni di cloro, eseguite sul cloridrato secco all'aria e su quello reso anidro a bagno-maria, attribuisce al cloridrato di apomorfina la formula $C_{34}H_{36}O_5N_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$, credendo anche di poter chiarire la sintesi dell'apomorfina con l'eliminazione di una molecola di acqua non da una, bensì da due molecole di morfina.

Ma questa conclusione del Dott è in aperto contrasto con le belle esperienze di Pschorr, Jäckel, e Fecht sulla costituzione dell'apomorfina⁽⁴⁾; e però, essendomi parso che il suddetto lavoro contenesse delle inverosimiglianze, ho voluto eliminare a questo riguardo ogni incertezza analizzando alquanti campioni di cloridrato di apomorfina di diversa provenienza, tanto più che in qualche trattato di chimica farmaceutica⁽⁵⁾ trovasi già riferita per l'apomorfina la formula proposta dal Dott.

Secondo le mie esperienze, invece, questa formula risulta del tutto ingiustificata. Le numerose determinazioni di acqua, eseguite ora sopra campioni acquistati da differenti fabbriche, e di preparazione antica o recente, accusano una percentuale che si aggira costantemente, con oscillazioni minime, intorno a 4,2, vale a dire a quanto si calcola per la formula $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl + \frac{3}{4}H_2O$.

Le più basse percentuali di acqua di cristallizzazione da me rinvenute sono state quelle di 3,52 e di 3,85, le quali si avvicinano ai valori già trovati da E. Schmidt e Gaze. La prima di queste cifre si riferisce ad un campione della Casa Bourroughs Wellcome, e C. (Londra); la seconda ad un altro campione, della Casa Macfarland e C. (Londra). Ambedue

(¹) È compresa fra queste la Farmacopea italiana; cfr. 3^a edizione, pag. 86 (1909).

(²) Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe, 54 (1910).

(³) Pharmaceutical Journ., 27 (4), 801 (1908); Zentralblatt, 1909, I, 1101.

(⁴) Berichte, 35, 4377 (1902). In questo lavoro, fra l'altro, è riportata un'analisi, con la quale nel cloridrato di apomorfina della Casa E. Merck (Darmstadt) si rinvenne 11,8 % di cloro. La formula $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl$ esige 11,68 %.

(⁵) Cfr. A. Gilkinet, *Traité de Chimie pharmac.*, 3^{me} édition, pag. 725.

queste percentuali basse dipendevano tuttavia da incompleta purezza dei campioni analizzati; infatti, avendo preparato dai detti sali la base libera, e da essa nuovamente i cloridrati secchi all'aria, questi fornirono per l'acqua di cristallizzazione i numeri richiesti dalla superiore formula con $\frac{3}{4}$ H_2O . Cosicchè non è improbabile, che i valori piuttosto bassi trovati da E. Schmidt, si siano ricavati anch'essi da analisi di campioni non del tutto puri.

Alle determinazioni di acqua di cristallizzazione, poi, ho fatto sempre seguire, sui campioni resi anidri, la determinazione (volumetrica) del cloro, ed i valori così ottenuti, i quali mostrano notevole concordanza fra loro, conducono indubbiamente alla formula $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl$, rendendo perciò insostenibile quella a C_{34} , proposta dal Dott.

Del resto, già l'analisi elementare dell'apomorfina indica senza ambiguità la formula semplice $C_{17}H_{17}O_2N$; ma di questa ho voluto, ciò non ostante, dare una nuova conferma con l'esame crioscopico di un derivato solubile dell'apomorfina. L'etere dibenzoilico di questa base, ottenuto già da Pschorr (loc. cit.), secondo Schotten-Baumann, e che io ho anche preparato col cloruro di benzoile in presenza di piridina, mi ha fornito infatti, in soluzione benzoilica, la depressione del punto di congelamento richiesta dalla formula semplice.

Cloridrato di apomorfina. — I campioni da me analizzati provenivano dalle seguenti Case:

- I. T. & H. Smith, Edimburg - London;
- II. E. Merck, Darmstadt
- III. Macfarland & C., London;
- IV. Burroughs Wellcome & C., London;
- V. Poulenc Frères, Paris;

e in genere costituivano polveri cristalline bianche; solo qualcuno presentava un colorito grigio, del resto molto lieve.

L'acqua di cristallizzazione venne determinata mantenendosi le sostanze nel vuoto su acido solforico, fino a che il peso rimanesse costante; i sali, così disidratati, messi poi in stufa a vuoto a 100° , non perdevano più di peso. È da osservare, che, in essiccatore a vuoto il cloridrato di apomorfina, nelle prime 12-24 ore, elimina circa il 3 % di acqua, e solo lentamente il resto; e quindi il dato della Farmacopea germanica, la quale indica mezza molecola d'acqua ($= 2,89$ %), potrebbe attribuirsi forse a esperienze, nelle quali si disseccava il sale senza tuttavia raggiungere la costanza di peso.

Nella seguente tabella riunisco i dati analitici da me avuti; i numeri romani indicano le Case già menzionate, nello stesso ordine di sopra.

Campioni	Sale idrato	Perdita di peso	H ₂ O %	Sale anidro	AgNO ₃ $\frac{N}{10}$ cmc.	Cl %
I	1,6256	0,069	4,24	0,2642	8,75	11,74
	5,05	0,21	4,15	0,2573	8,51	11,73
II	1,0328	0,0401	3,94	0,2915	9,73	11,84 ⁽¹⁾
	0,6800	0,0278	4,08	0,2006	6,65	11,73
	5,0099	0,2184	4,35	0,2107	6,96	11,72
III	0,9574	0,0417	4,34	0,2687	8,74	11,75
	1,0782	0,0416	3,85	0,1786	5,87	11,76
	1,0412	0,0438	4,20	0,3026	10,01	11,73
	1,0428	0,0433	4,15	0,1696	5,63	11,77
IV	0,9884	0,0348	3,52	—	—	—
	0,5352	0,0227	4,23	0,2114	6,95	11,66 ⁽²⁾
V	0,4661	0,0192	4,09	0,2734	9,08	11,78
	1,0848	0,0454	4,17	0,2005	6,64	11,75

Per la formula $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl + \frac{3}{4}H_2O$ si calcola: 4,24 % di acqua di cristallizzazione; e per il cloridrato anidro: 11,68 % di cloro.

Apomorfina. — Venne ottenuta in forma di cristalli dal cloridrato seguendo le indicazioni di Pschorr, Jäckel e Fecht, i quali per i primi hanno descritto l'apomorfina cristallizzata.

Gr. 0,1891 di sostanza (previamente tenuta a 100° nel vuoto, allo scopo di scacciare completamente l'etere etilico di cristallizzazione), diedero gr. 0,1146 di acqua e gr. 0,5328 di anidride carbonica.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per	
		$C_{17}H_{17}O_2N$	$C_{24}H_{26}O_5N_2$
H	6,78	6,41	6,53
C	76,84	76,36	73,87

Dibenzoil-apomorfina. — Questo etere, già ottenuto dai suddetti autori secondo il metodo Schotten-Baumann, fu da me preparato operando col clo-

(¹) Campione vecchio di 10 anni.

(²) Preparato dalla base isolata dal campione precedente.

ruro di benzoile in presenza di piridina ⁽¹⁾. e, dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, fondeva regolarmente a 156°.

Gr. 0,1673 di sostanza abbassarono di 0°,14 il punto di congelamento di gr. 12,69 di benzolo.

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{15}N(O.COC_6H_5)_2$
Peso molecolare	480	475

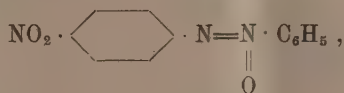
*
* *
*

Ringrazio il dott. F. Castiglione dell'aiuto prestatomi nell'esecuzione di queste esperienze.

Chimica. — *Sopra alcuni nuovi derivati dell'azossibenzolo* ⁽²⁾.

Nota del dott. BRUNO VALORI, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽³⁾.

Già Angeli ed Alessandri, facendo reagire l'acqua ossigenata sul p-nitroazobenzolo, hanno preparato ⁽⁴⁾ un p-nitroazossiderivato isomero a quello che ottenne Zinin ⁽⁵⁾ per azione dell'acido nitrico sopra l'azossibenzolo; ed hanno dimostrato che, mentre il loro prodotto reagisce con tutta facilità con l'acido nitrico ($d = 1,48$), fornendo un p-p-binitroazossibenzolo, il composto di Zinin rimane inalterato, e solo per azione prolungata di acido nitrico concentratissimo dà il cosiddetto m-trinitroazossibenzolo. A tale composto si perviene anche per azione dell'acido nitrico ($d = 1,48$) sopra il composto di Zinin, tenendo la soluzione a bagno maria per un'ora; ma, in queste condizioni, si forma insieme un binitroderivato che fonde a 141°. Avendo il composto di Zinin la costituzione



in seguito alle regole già dedotte dallo studio dei derivati dell'azossibenzolo e, in particolare, per analogia col derivato nitrico dell' α -p-bromoazossibenzolo ⁽⁶⁾, è certo che il gruppo nitrico è entrato nel nucleo benzolico già

⁽¹⁾ In tal modo, quando cioè sia escluso l'alcali minerale, non è necessario di operare, come fecero i suddetti autori, in presenza di idrogeno.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

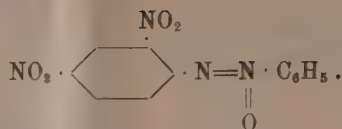
⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 30 luglio 1913.

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., pag. 170.

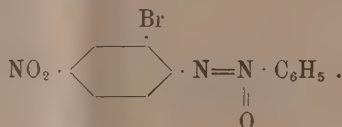
⁽⁵⁾ Annalen, 114, pag. 28.

⁽⁶⁾ Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 794.

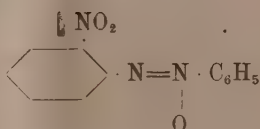
sostituito, in posizione orto:



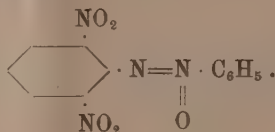
Il bromo non reagisce, a temperatura ordinaria, sul p-nitrozossicomposto di Zinin, come è stato osservato ⁽¹⁾, neanche se posto in diretto contatto con esso in presenza di un catalizzatore; ma a 120°, e perciò in tubo chiuso, esso fornisce un 2-bromo-4-nitroderivato, analogo per costituzione al binitrocomposto avanti considerato:



Anche l'o-nitrozossibenzolo



per l'identica posizione dell'ossigeno unito all'azoto, rispetto al nucleo benzolico già sostituito, com'era da aspettarsi, non si nitra facilmente: e solo scaldando per un'ora la soluzione del composto in acido nitrico ($d=1,48$), si arriva ad un binitroderivato diverso, e per solubilità nei solventi e per punto di fusione, dal binitroderivato avuto dal composto di Zinin. E poichè le posizioni preferite, come si è già altra volta notato, sono le para e le orto, si è indotti ad ammettere che il nuovo gruppo nitrico sia entrato nella posizione orto ancora libera:

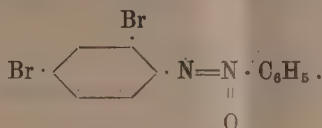


Il bromo, reagendo in tubo chiuso, in presenza di un catalizzatore quale la limatura di ferro, sopra l' α -parabromoazossibenzolo, fornisce un bibromo-derivato, che fonde a 97°. Considerando che l'acido nitrico, reagendo sull'identico prodotto di partenza, dà il 2-nitro-4-bromoazossibenzolo ⁽²⁾, molto

⁽¹⁾ Angeli e Alessandri, questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., pag. 174.

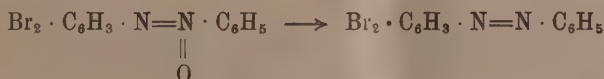
⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 794.

simile, per i caratteri chimici e fisici (fra l'altro fonde appena due gradi più alto) al nostro composto, era logico di attribuire ad esso la struttura

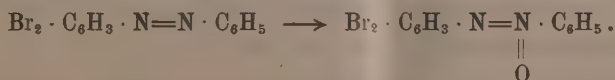


E tale formula viene stabilita in modo definitivo dal fatto che, per riduzione con stagno ed acido cloridrico, il bibromoderivato si scinde in anilina ed in 2-4-bibromoanilina. Nella costituzione di questo composto si trova ancora una conferma della struttura avanti attribuita ai nitro- e bromoderivati del p-nitroazossibenzolo di Zinin.

Da tale bibromoazossibenzolo, sia per trattamento con acido solforico concentrato, sia per riduzione con amalgama di alluminio e successiva ossidazione con ossido giallo di mercurio, si perviene facilmente al 2-4-bibromoazobenzolo

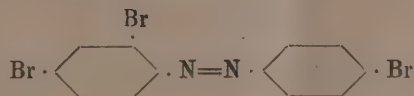


che, a sua volta, per ossidazione con acqua ossigenata, in soluzione acetica, rigenera il bibromoazossicomposto primitivo:



Ciò dimostra che se è vero che i gruppi sostituenti entrano nel nucleo benzolico più distante dall'azoto cui è unito l'ossigeno, nel caso inverso l'ossigeno, a sua volta, va ad attaccarsi a quell'azoto che è più distante dal nucleo benzolico sostituito.

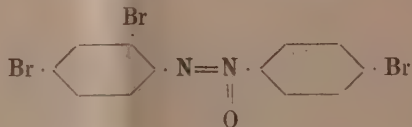
Nella preparazione del bibromoazossibenzolo si forma in piccolissima quantità un derivato riconosciuto per (2-4-6)-tribromoanilina, senza dubbio in seguito all'azione riducente dell'acido bromidrico che rimane presente nelle bromurazioni in tubo chiuso. A tale prodotto, esclusivamente, si arriva se si tenta di ottenere un tribromoderivato, bromurando ulteriormente il bibromoazossibenzolo, sia innalzando la temperatura, sia insistendo per maggior tempo col riscaldamento. Ho potuto giungere al tribromoazossibenzolo, solo passando attraverso al tribromoazocomposto. Si opera perciò la bromurazione del bibromoazocomposto, gettando bromo in eccesso su di esso e scaldando lievemente per pochi minuti. Si ottiene così un tribromoazobenzolo, che avrà la struttura



giacchè, per la regola sempre riscontrata nelle ricerche intorno agli azossi-derivati, un atomo di bromo entra in posizione para per ogni residuo

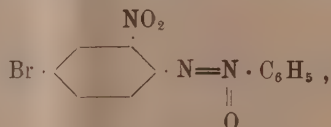


Per ossidazione del tribromoazocomposto con acqua ossigenata, nel modo più volte descritto, si arriva allora al corrispondente azossibenzolo

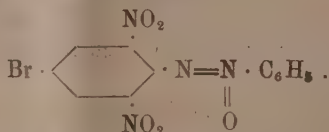


che, per riduzione con amalgama di alluminio e successiva ossidazione con ossido giallo di mercurio, fornisce di nuovo il tribromoazocomposto di partenza.

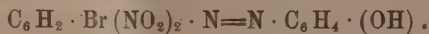
Per azione di acido nitrico ($d = 1,50$) sul bromonitroazossibenzolo che fonde a 99° ,



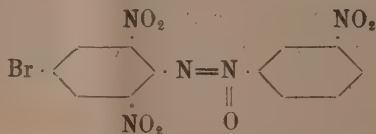
agevolata per qualche tempo dal calore, si ottengono due composti. Il primo è un binitrobroazossibenzolo che, per i suoi caratteri, ha molta analogia con l' α -trinitro(2.4.6)azossibenzolo asimmetrico, che Angeli ed io ⁽¹⁾ preparammo per azione dell'acqua ossigenata sul trinitroazobenzolo di Fischer. A questo composto spetta perciò la formula



Esso, per riscaldamento con acido solforico, fornisce l'ossiazoderivato isomero, che fonde a 224° :



L'altro composto che si forma insieme, contiene ancora un altro gruppo nitrico, possiede probabilmente la struttura



⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 139.

e corrisponde al tetranitroazossibenzolo ⁽¹⁾, cui assomiglia anche per i suoi caratteri e per le condizioni in cui si forma. Esso si ottiene esclusivamente, infatti, quando, invece di acido nitrico ($d = 1,50$), si fa reagire a lungo l'acido nitrico ($d = 1,52$) sul bromonitrocomposto di partenza.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'acido nitrico sopra il p-nitroazossibenzolo di Zinin. — Sopra gr. 1 del composto vengono versati 5 cc. di HNO_3 ($d = 1,48$). Tenuta la soluzione per un'ora a bagnomaria, si getta in acqua, ed il derivato si purifica da alcool, donde cristallizza il m-trinitroazossibenzolo. Concentrando le acque madri alcooliche, si ottiene un prodotto che, cristallizzato prima da benzolo e quindi, ripetutamente, da alcool, si presenta sotto forma di magnifici aghi giallo-chiari, che fondono a 141° . È il binitroazossibenzolo. Gr. 0,0740 di sostanza dettero cc. 12,2 di N a 11° e 761 mm.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$
N	19,84	19,45

Azione del bromo sopra il p-nitroazossibenzolo di Zinin. — Gr. 1,5 del composto vengono messi con gr. 0,9 di bromo, in presenza di un po' di limatura di ferro, in un tubo, che, chiuso alla lampada, si tiene per un'ora in stufa a 130° . Aperto il tubo, ove più non si notano vapori di bromo, si lava con acqua il composto, e quindi si estrae con alcool, bollendo a ricadere. Il derivato, ripreso con alcool ed un po' di nero animale, cristallizza in fine polvere gialla, che fonde nettamente a 127° .

Gr. 0,1351 di sostanza dettero, a 12° e 764 mm., cc. 15 di N.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5 \text{ Br}$
N	13,37	13,05

Azione dell'acido nitrico sopra l'o-nitroazossibenzolo. — Si versano 25 cc. di HNO_3 ($d = 1,48$) sopra gr. 5 di o-nitroazossibenzolo, e si tiene a bagnomaria per un'ora. La soluzione si getta quindi in acqua: ed il derivato, lavato con acqua, si fa bollire in alcool, insieme con un po' di nero animale. Dalla soluzione alcoolica, filtrata, si separa un olio che, disciolto in ligroina a punto di ebullizione 110° - 120° , cristallizza e fonde come il prodotto di partenza. Concentrando le acque madri alcooliche, si separa ancora un olio, che è solubilissimo in benzolo, donde cristallizza lentamente un derivato che, sciolto più volte in tale solvente, si presenta in pagliette bianche, che fondono a 172° .

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 140.

Gr. 0,0778 di sostanza dettero, a 9° e 769 mm., cc. 12,5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_4O_8$
N	19,68	19,45

Azione del bromo sopra l' α -bromoazossibenzolo. — Gr. 4 del composto vengono messi in un tubo con gr. 3 di bromo ed un po' di limatura di ferro. Il tubo, chiuso alla lampada, viene tenuto per due ore fra 115° e 120°. Scomparsa allora ogni traccia di bromo, si apre il tubo, dal quale si svolgono abbondanti vapori di acido bromidrico: si lava con acqua e si estrae con alcool il composto. La soluzione alcoolica stessa, trattata con nero animale, filtrata e concentrata, lascia cristallizzare un bibromoderivato in aghetti gialli, che, purificato da alcool, fonde a 97°.

Gr. 0,1670 di sostanza dettero, a 8° e 760 mm., cc. 11,2 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O Br_2$
N	8,14	7,87

Concentrando fortemente le acque madri alcooliche, insieme con altro poco bibromocomposto, e molto prodotto di partenza rimasto inalterato, cristallizzano in scarsa quantità ciuffi di aghi incolori. Questa sostanza che si è riusciti ad ottenere in quantità sufficiente ricavandola dalle acque madri alcooliche di molte preparazioni, è solubilissima in alcool, donde, bollita con nero animale e filtrata, cristallizza in magnifici aghi lunghissimi, affatto incolori, che fondono a 120°.

Gr. 0,1318 di sostanza dettero, a 24° e 747 mm., cc. 5,3 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_4Br_3N$
N	4,54	4,24

Per questi risultati analitici e per i suoi caratteri, la sostanza è da identificarsi con la (2-4-6)tribromoanilina.

Riduzione di bibromoazossibenzolo con stagno ed acido cloridrico. — Gr. 2,4 del composto vengono messi in un palloncino e ricoperti di alcool. Si aggiungono quindi gr. 5 di stagno granuloso e, a poco a poco, gr. 20 di acido cloridrico concentrato, e si riscalda a ricadere per circa mezz'ora. Si distilla allora in corrente di vapore; separato l'alcool che passa per il primo, raccolgo il liquido acquoso finchè distilla lattiginoso. Sbattuto questo più volte con etere, rendo anidra tale soluzione con carbonato di potassio, indi evaporo completamente il solvente: l'olio che rimane, dà, con cloruro di calce, la colorazione violetta dovuta all'anilina.

La massa oleosa, lentamente, in parte, cristallizza. Asciugati allora i cristalli su piastra porosa, li purifico da etere di petrolio a punto di ebul-

lizione 60°. Dopo due o tre cristallizzazioni da tale solvente, la sostanza appare sotto forma di bellissimi aghi perfettamente incolori, che fondono a 79°,5. È 2-4-bibromoanilina.

Gr. 0,1418 di sostanza dettero, a 24°,5 e 750 mm., cc. 7,2 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_4Br_2N$
N	5,75	5,58

Azione dell'acido solforico concentrato sopra il bibromoazossibenzolo.

Gr. 0,4 del composto sono mantenuti a bagnomaria per un quarto d'ora con cc. 3,5 di acido solforico concentrato. Si getta la soluzione, divenuta rossa cupa, in acqua; ed il composto, lavato con acqua, si tratta con potassa diluita, nella quale non si discioglie affatto.

L'azoderivato così avuto viene purificato da alcool, ove è molto solubile e donde cristallizza in prismettini rosso-ranciati che fondono a 96°.

Gr. 0,1087 di sostanza dettero, a 20°,5 e 753 mm., cc. 7,9 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2Br_2$
N	8,37	8,24

Azione dell'acqua ossigenata sopra il bibromoazobenzolo. — Il composto, sciolto a caldo in quanto basta di acido acetico glaciale, ed addizionato con qualche cc. di peridrol (Merck), viene tenuto per circa tre ore a bagnomaria. La soluzione, allora, che dal rosso ranciato è passata intanto al giallo, si getta in acqua: ed il composto, lavato con acqua, viene sciolto in alcool, bollito con nero animale e filtrato. Aghetti gialli, del tutto identici a quelli del bibromoazossi già descritto, che fondono pure a 97°.

Gr. 0,1423 di sostanza dettero, a 24° e 751 mm., cc. 10 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2OBr_2$
N	7,98	7,87

Azione del bromo sopra il bibromoazobenzolo. — La sostanza, in presenza di un po' di limatura di ferro, viene ricoperta con bromo ed immersa per due o tre minuti in bagnomaria bollente. Lasciato evaporare l'eccesso di bromo, il prodotto si tratta con bisolfito sodico e si discioglie quindi in alcool, ove è pochissimo solubile. Con numerose successive cristallizzazioni da tale solvente si perviene ad un prodotto rosso-chiaro, che fonde a 146°.

Gr. 0,0283 di sostanza dettero, a 22°,5 e 748 mm., cc. 1,7 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_2Br_3$
N	6,83	6,69

Ossidazione con acqua ossigenata di tribromoazobenzolo. — La sostanza, disciolta in acido acetico glaciale e addizionata con qualche cc. di peridrol, viene mantenuta a bagnomaria per circa quattro ore, durante il qual tempo il colore della soluzione passa dal rosso al giallo. Si getta il liquido acetico in acqua, ed il prodotto, lavato, si cristallizza da alcool, ove è molto poco solubile. Aghetti gialli piccoli, che fondono a 154°. Gr. 0,0816 di sostanza dettero, a 22° 2 e 746 mm., cc. 5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_2OBr_3$
N	6,95	6,44

Riduzione del tribromoazossibenzolo a tribromoazocomposto. — La soluzione eterea del composto viene trattata con amalgama di alluminio in eccesso. Dopo circa venti minuti, il liquido etereo è quasi completamente scolorato; trattandolo con ossido di mercurio, finchè permane il color giallo di questo, esso diviene rosso. Separato per filtrazione, si evapora tutto il solvente, ed il prodotto, cristallizzato da alcool, mostra l'identico punto di fusione del tribromoazocomposto già avuto.

Azione dell'acido nitrico ($d = 1,50$) sopra il bromonitroazossibenzolo. — Si scaldano a bagnomaria per venti minuti gr. 2 del derivato con 10 cc. di HNO_3 ($d = 1,50$). Si versa allora la soluzione in acqua ed il precipitato si bolle con alcool, ove una parte di esso è pochissimo solubile. Separato per decantazione il prodotto rimasto indiscioltto e che è trinitrobromoazossibenzolo, che verrà descritto in seguito, si evapora completamente il solvente. Il residuo oleoso così avuto si discioglie ripetutamente in etere acetico, dal quale cristallizza il prodotto in bei aghetti giallo-chiarissimi, che fondono a 163°.

Gr. 0,1382 di sostanza dettero, a 11° 5 e 769 mm., cc. 17,4 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_4O_5Br$
N	15,29	15,26

Azione dell'acido solforico sopra il dinitrobromoazossibenzolo (Trasposizione di Wallach) — Gr. 0,4 del composto si tengono a bagnomaria per un'ora con cc. 3 di H_2SO_4 concentrato. Il liquido, che diventa sempre più rosso, viene gettato allora in acqua, ed il precipitato si cristallizza prima da alcool e, quindi, da benzina a punto di ebullizione 110°-120°. Il derivato, che non contiene affatto azocomposto, poichè è tutto solubile in potassa diluita, è di color rosso arancio e fonde a 224°.

Gr. 0,0795 di sostanza dettero, a 16° 3 e 755 mm., cc. 10,5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_4O_5Br$
N	15,48	15,26

Azione dell'acido nitrico ($d = 1,52$) sopra il bromonitroazossibenzolo.

Gr. 2,7 del composto si uniscono con cc. 15 di HNO_3 ($d = 1,52$), lasciando a sè, per dodici ore, a temperatura ordinaria. Gettata in acqua la soluzione, il derivato viene lavato con alcool, ove è pochissimo solubile, e cristallizzato quindi da benzolo. Polvere cristallina giallo-verde, che fonde a 209° in un liquido rosso-bruno, con vivacissima decomposizione.

Gr. 0,1439 di sostanza dettero, a 9° e 760 mm., cc. 20,3 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_7\text{Br}$
N	17,08	17,00

A tale trinitrobromocomposto si giunge, come si è visto, anche per azione dell' HNO_3 ($d = 1,50$) sullo stesso prodotto di partenza.

Botanica. — *Ricerche sui fenomeni d'imbibizione dei semi di «avena sativa»* ⁽¹⁾. Nota del dott. F. PLATE, presentata dal Socio R. PIROTTA ⁽²⁾.

Oltre la composizione, anche la concentrazione e la quantità di liquidi nutritizi hanno per le piante una grande importanza. Dalle ricerche di Sachs, Knop ⁽³⁾ ed altri, sappiamo che le concentrazioni di queste soluzioni debbono variare dall'1 al 5‰ e non di più, provocando in caso contrario disturbi causati da fenomeni plasmolitici. Però, siccome, nel caso dei semi, dalle ricerche di numerosi autori appare che essi possono non solo sopportare una concentrazione maggiore, ma costituire anche un vantaggio per l'ulteriore sviluppo dell'embrione (e, conseguentemente, della piantina), ho voluto riprendere tale studio sistematicamente, per vedere sino a qual punto questi semi possono sopportare soluzioni concentrate, senza essere danneggiati.

Io ho voluto perciò riprendere tali studi con indirizzo diverso ed ordine sistematico, limitando le mie ricerche su una unica varietà di seme della stessa specie. Ho creduto opportuno dividere le sostanze chimiche in gruppi a seconda delle loro proprietà chimiche specifiche, perchè intendo far rilevare l'azione diversa esercitata dai cationi ed anioni, da cui ho potuto ottenere risultati caratteristici. A tal uopo, le sostanze chimiche furono divise, per le mie ricerche, nei gruppi seguenti:

1°) idrati; 2°) acidi inorganici; 3°) sali alogenati; 4°) nitrati; 5°) solfati; 6°) fosfati; 7°) sali complessi; 8°) acidi organici; 9°) sali organici (dei

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto botanico di Roma.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1913.

⁽³⁾ Data l'enorme letteratura esistente sulla germinazione dei semi, e la ristrettezza dello spazio, tralascio completamente questa parte.

precedenti acidi): le soluzioni adoperate per ogni composto furono rispettivamente $N, \frac{N}{2}, \frac{N}{5}, \frac{N}{10}$.

In quanto alla condotta delle mie ricerche, ho creduto opportuno di limitare il tempo dell'imbibizione a sole due ore; e ciò per due fatti d'ordine fisiologico, molto importanti: prima di tutto per vedere se l'imbibizione comincia realmente appena immerso il seme nella soluzione; ed in secondo luogo per vedere anche se un periodo relativamente breve sia sufficiente per produrre, anche nell'ulteriore sviluppo dei semi, modificazioni morfologiche e fisiologiche tali, che possano far risentire la loro influenza su tutto il periodo germinativo della pianta. Posso fin d'ora dire che tali prove sono state largamente avvalorate dai fatti accertati.

Passando ora alla natura dei semi⁽¹⁾ presi in esame, noi sappiamo che nelle Graminacee la penetrazione del liquido generalmente è abbastanza rapida, e tale penetrazione dipende anzitutto dalla natura del pericarpio e degli altri strati ad esso susseguenti, per cui, indipendentemente dalle sostanze in soluzione, la penetrazione di liquido, ora è più rapida, ora più lenta. Oltre la superficie totale del seme, sono specialmente punti determinati di esso che debbono essere presi in speciale considerazione, e soprattutto il micropilo, che forma, come sappiamo, un canale angusto che porta il liquido direttamente alla radicola dell'embrione. Questo fatto, unito all'altro, per cui il cosiddetto strato d'imbibizione continua fino alla punta della radicola e circonda questa, ha una grandissima importanza biologica. Nel processo d'imbibizione, quindi, non tutte le parti del seme sono ugualmente attive; ma sono specialmente gli spazi intercellulari del tessuto parenchimatico, e che sono in diretta comunicazione col canale micropilare, che assumono una grande importanza in questo processo.

Dalle numerose ricerche già fatte risulta che il protoplasma, prima che avvenga l'accrescimento, deve essere sottoposto per più o meno lungo tempo ad azioni speciali, da cui derivano notevoli modificazioni nella struttura della materia organizzata: per cui questi cambiamenti, una volta avvenuti, più non possono condurre di nuovo alle primitive condizioni: ciò avviene appunto anche nei semi a causa dell'imbibizione. Epperò la maggior energia con cui avviene la germinazione non dipende solo da cambiamenti più o meno profondi nella struttura delle parti cellulari, ma soprattutto dalla maggiore o minore azione esercitata dagli idrogenioni ed idrossilioni. Come ho già detto, gli effetti di tali cambiamenti sono duraturi e permangono per tutta la durata del periodo germinativo, come ho potuto accertare largamente; ma, molto probabilmente, fanno sentire la loro influenza anche nel periodo vegetativo. Già il fatto che non è possibile di tornare alle condizioni primitive,

(¹) Tutte le ricerche furono eseguite su semi privati delle squamette.

una volta avvenuta l'imbibizione, dimostra all'evidenza i cambiamenti profondi che debbono avvenire nella struttura dei diversi tessuti embrionali. Indubbiamente, qui non basta solo l'acqua, od alcune delle sostanze disciolte in essa, per provocare questa energia di accrescimento, ma altre cause vi debbono concorrere, fra cui specialmente i fenomeni di superficie e conseguente azione delle masse.

Passo ora ad esporre rapidamente i risultati ottenuti per le prime due serie di composti: 1°) idrati; 2°) acidi inorganici. I semi venivano privati delle squamette, scelti con cura i più pesanti e lavati ripetute volte con H_2O distillata. Il tempo dell'imbibizione era di due ore: e, nel limite di questo tempo, ogni mezz'ora furono notate le variazioni di peso subite dai semi; questi venivano lasciati ancora in soluzione per altre 10 ore, cioè 12 in tutto, ed al termine di questo periodo venivano nuovamente pesati: questa ultima pesata aveva semplicemente lo scopo di studiare come proceda l'andamento della curva d'imbibizione. Per le diverse pesate i semi venivano rapidamente messi tra fogli diversi di carta da filtro, ed indi pesati su vetrino d'orologio. Siccome però ho voluto accertare, per quanto era possibile, anche la quantità di sostanza assunta dai semi, accoppiavo alla prima serie di prove un'altra nelle identiche condizioni (ma, naturalmente, in *beckers* diversi) per il calcolo della quantità di sostanza assunta dopo ogni periodo di tempo. Questo non avrei potuto fare con la prima serie di prove, perchè a causa delle continue pesate, molto del liquido sarebbe andato perduto. Per la prova analitica delle soluzioni, i semi, a mano a mano che venivano tirati fuori, erano lavati con la spruzzetta dell'acqua distillata; ho evitato quindi, per quanto mi è stato possibile, tutte le cause di perdita.

Nelle tabelle che seguono sono riportati gli aumenti di peso subiti ogni volta da 100 semi riferiti al peso dei detti semi prima dell'immersione: per quelle soluzioni, nelle quali mi è stato possibile di accertare una reale assunzione di sostanza, i risultati sono indicati ogni volta accanto alla colonna che indica per ogni soluzione l'aumento di peso.

Ed ecco ora i risultati ottenuti per la prima serie di ricerche:

KOH

SOLUZIONI	N		N/2		N/3		N/10		H ₂ O	H ₂ O
Periodi di tempo	Liquido	KOH	Liquido	KOH	Liquido	KOH	Liquido	KOH	distill.	di fonte
	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbita	assorbita
	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
dopo ½ ora	126.2	—	120.7	—	128.8	—	120.6	—	178.8	191.6
" 1 "	169.3	—	145.9	—	161.2	—	141.1	—	193.7	213.7
" 1 ½ "	216.2	0.074	178.2	0.036	210.8	—	194.2	—	199.3	265.4
" 2 ore	230.7	0.122	215.3	0.058	233.0	0.022	225.4	—	215.5	281.2
" 12 "	42.77	0.152	440.5	0.092	446.5	0.046	398.9	0.028	498.0	596.0

Per la serie alcalina le prove analitiche furono eseguite volumetricamente, mentre per la serie alcalino-terrosa furono eseguite gravimetricamente.

Confrontando ora i risultati ottenuti per queste due serie, vediamo che, mentre per la KOH e NaOH vi è stato un assorbimento discreto di anioni e cationi, per $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ciò non si è verificato affatto. Però le soluzioni alcaline hanno determinato profonde alterazioni nei diversi strati di cellule dell'endosperma, e tali da impedire qualsiasi principio di germinazione: per cui i semi avevano perduto completamente la loro vitalità, fatta eccezione però per le soluzioni N/5 e N/10 di NaOH in cui qualche seme è germogliato. Quest'ultimo fatto è appunto, senza dubbio, in relazione con la meno energica azione della NaOH di fronte a quella della KOH.

NaOH

SOLUZIONI	N		N/5		N/5		N/10		H ₂ O	H ₂ O
	Liquido	NaOH	Liquido	NaOH	Liquido	NaOH	Liquido	NaOH	distill.	di fonte
	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbita	assorbita
Periodi di tempo	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
dopo ½ ora	104.0	0	104.4	0	137.7	0	140.8	0	154.4	164.1
" 1 "	180.0	0	207.6	0	219.4	0	239.7	0	173.1	184.0
" 1½ "	217.0	0.042	213.7	0.038	246.4	0	248.8	0	195.2	208.0
" 2 ore	243.7	0.068	249.2	0.050	963.4	0.024	263.4	0	198.3	222.5
" 12 "	441.1	0.132	408.2	0.072	502.2	0.038	450.7	0.024	457.3	562.8

Ba(OH)₂

SOLUZIONI	N		N/5		N/5		N/10		H ₂ O	H ₂ O
	Liquido	Ba(OH) ₂	Liquido	Ba(OH) ₂	Liquido	Ba(OH) ₂	Liquido	Ba(OH) ₂	distill.	di fonte
	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbito	assorbita	assorbita
Periodi di tempo	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
dopo ½ ora	90.4	0	104.4	0	140.8	0	138.2	0	172.3	143
" 1 "	123.2	0	137.6	0	157.6	0	152.4	0	186.1	177.9
" 1½ "	142.2	0	159.2	0	171.2	0	159.6	0	199.3	189.6
" 2 ore	151.6	0	133.2	0	178.6	0	173.2	0	204.5	198.7
" 12 "	324.2	0	375.8	0	392.2	0	376.4	0	424.8	539.9

Ca(OH)_2

SOLUZIONI	N		$\text{N}/_2$		$\text{N}/_3$		$\text{N}/_{10}$		H_2O	H_2O
Periodi di tempo	Liquido assorbito ‰	Ca(OH)_2 assorbito ‰	Liquido assorbito ‰	Ca(OH)_2 assorbito ‰	Liquido assorbito ‰	Ca(OH)_2 assorbito ‰	Liquido assorbito ‰	Ca(OH)_2 assorbito ‰	distill. assorbita ‰	di fonte assorbita ‰
dopo $\frac{1}{2}$ ora	110.8	0	132.2	0	135.8	0	126.4	0	171.9	192.8
" 1 "	132.4	0	157.2	0	159.6	0	148.7	0	183.7	231.2
" $1\frac{1}{2}$ "	163.2	0	164.2	0	167.6	0	160.4	0	194.8	249.7
" 2 ore	184.4	0	189.6	0	192.7	0	187.2	0	200.9	262.7
" 12 "	393.8	0	413.2	0	436.2	0	420.2	0	418.3	521

Sembrerebbe dunque che l'azione nociva qui venga esercitata piuttosto dai cationi anzichè dall'anione. Un altro fatto notevole è questo: che in tutte le soluzioni si trova una notevole depressione nell'assorbimento rispetto a quelle dell'acqua distillata e dell'acqua di fonte, come lo dimostrano benissimo i controlli stabiliti per ogni serie: quest'azione, per Ba(OH)_2 e Ca(OH)_2 , si esplica in un maggior ritardo nella germinazione della pianta.

Acidi inorganici. — Di questi ne furono sperimentati quattro; e precisamente: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 e H_3PO_4 .

HCl

SOLUZIONI	N		$\text{N}/_2$		$\text{N}/_3$		$\text{N}/_{10}$		H_2O	H_2O
Periodi di tempo	Liquido assorbito ‰	HCl assorbito ‰	Liquido assorbito ‰	HCl assorbito ‰	Liquido assorbito ‰	HCl assorbito ‰	Liquido assorbito ‰	HCl assorbito ‰	distill. assorbita ‰	di fonte assorbita ‰
dopo $\frac{1}{2}$ ora	109.0	0	125.4	0	146.4	0	131.4	0	153.2	199.5
" 1 "	185.2	0	226.2	0	261.8	0	221.4	0	169.3	216.4
" $1\frac{1}{2}$ "	286.2	0	291.3	0	299.8	0	261.6	0	178.1	231.8
" 2 ore	357.5	0	379.4	0	428.4	0	341.9	0	185.9	254.8
" 12 "	405.1	0	435.8	0	605.4	0	582.4	0	363.5	497.8

HNO_3

SOLUZIONI	N		$\text{N}/_2$		$\text{N}/_5$		$\text{N}/_{10}$		H_2O	H_2O
Periodi di tempo	Liquido assorbito	HNO_3 assorbito	Liquido assorbito	HNO_3 assorbito	Liquido assorbito	HNO_3 assorbito	Liquido assorbito	HNO_3 assorbito	distill. assorbita	di fonte assorbita
	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
dopo $\frac{1}{2}$ ora	91.4	0	113.2	0	161.8	0	187.6	0	161.5	173.8
" 1 "	181.2	0	204.4	0	226.2	0	229.6	0	180.9	181.3
" $1\frac{1}{2}$ "	227.4	0.072	231.8	0	237.8	0	256.4	0	187.9	196.8
" 2 ore	296.2	0.114	299.6	0.048	302.8	0	331.6	0	195.4	209.3
" 12 "	444.2	0.137	475.2	0.075	581.0	0.054	451.6	0	384.8	456.7

H_2SO_4

SOLUZIONI	N		$\text{N}/_2$		$\text{N}/_5$		$\text{N}/_{10}$		H_2O	H_2O
Periodi di tempo	Liquido assorbito	H_2SO_4 assorbito	Liquido assorbito	H_2SO_4 assorbito	Liquido assorbito	H_2SO_4 assorbito	Liquido assorbito	H_2SO_4 assorbito	distill. assorbita	di fonte assorbita
	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
dopo $\frac{1}{2}$ ora	109.2	0	126.4	0	132.4	0	146.2	0	171.5	185.6
" 1 "	113.2	0	132.0	0	141.6	0	152.4	0	186.5	203.3
" $1\frac{1}{2}$ "	119.4	0	139.2	0	151.4	0	163.2	0	195.7	217.3
" 2 ore	123.6	0.048	143.6	0	163.2	0	170.3	0	203.7	239.6
" 12 "	185.2	0.066	226.4	0.052	264.8	0.036	251.6	0.042	394.5	505.5

H_3PO_4

SOLUZIONI	N		$\text{N}/_2$		$\text{N}/_5$		$\text{N}/_{10}$		H_2O	H_2O
Periodi di tempo	Liquido assorbito	H_3PO_4 assorbito	Liquido assorbito	H_3PO_4 assorbito	Liquido assorbito	H_3PO_4 assorbito	Liquido assorbito	H_3PO_4 assorbito	distill. assorbita	di fonte assorbita
	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
dopo $\frac{1}{2}$ ora	112.4	0	131.6	0	137.2	0	138.4	0	142.5	169.7
" 1 "	139.4	0	143.2	0	188.2	0	152.2	0	166.7	192.7
" $1\frac{1}{2}$ "	150.2	0.051	182.2	0	196.8	0	181.6	0	175.7	196.5
" 2 ore	181.6	0.072	193.4	0.046	199.2	0.024	194.4	0	189.4	206.5
" 12 "	270.4	0.052	299.6	0.082	322.4	0.034	318.4	0.20	403.8	511.7

Confrontando i risultati ottenuti per questi quattro acidi, si nota anzitutto che la quantità di liquido assorbita è massima nella serie dell' HCl e minima in quella dell' H_2SO_4 . Analiticamente, non mi è stato possibile di rilevare alcun assorbimento di HCl , eccetto quella quantità minima perduta per adesione dai semi, e che non è stato possibile di determinare a causa della quantità molto limitata: per gli altri acidi, invece, ho avuto risultati diversi; e l'analisi ha potuto svelare l'assorbimento di piccole quantità di acido, come risulta dalle tabelle quivi annesse. Un fatto molto notevole e interessante è questo: che *mentre l'assorbimento qui raggiunge un grado minimo rispetto alle altre serie, non solo lo sviluppo della piantina viene notevolmente accelerato, ma tutta la piantina mostra un rigoglio superiore a tutte le altre* ⁽¹⁾. Oltre che coll'analisi delle soluzioni, anche colle prove microchimiche ho potuto benissimo accertare la presenza dell'anione NO_3' nel pericarpo, a mezzo sia della brucina, sia della difenilamina. Nelle sezioni poi trattate con H_2SO_4 , ho potuto accertare la presenza dell'anione SO_4'' mettendo sul vetrino portaoggetti una goccia di acetato di piombo al 10 %: si è formato allora un abbondante precipitato bianco di PbSO_4 . Questa prova è stata poi controllata da un'altra semplice ma caratteristica: difatti, mettendo in stufa a 110° i semi già immersi nelle soluzioni di H_2SO_4 , già dopo mezz'ora si nota un incipiente annerimento esterno, che in seguito diventa intensissimo per la soluzione più concentrata, e gradatamente diminuisce di intensità con la diluizione. Fatta la sezione, si vede benissimo come l'annerimento si limiti perfettamente ai due strati di cellule del pericarpo, mentre la testa, come tutto il resto dell'endosperma, rimane inalterata. Questo risultato sarebbe il primo a confermare, almeno nel caso dell'avena sativa, due fatti biologici molto importanti: prima di tutto che allo strato di cellule della testa compete molto probabilmente la vera funzione selettiva e quindi la funzione specifica che ha la ordinaria membrana cellulare; in secondo luogo dimostra l'enorme resistenza che il seme offre all'azione di agenti esterni così energici come è appunto l'acido solforico. Si pensi difatti che le soluzioni adoperate erano N , $\frac{\text{N}}{2}$, $\frac{\text{N}}{5}$, $\frac{\text{N}}{10}$, e che quindi, ad es., la N di acido solforico contiene una concentrazione del 4.9 % di acido solforico. Se aggiungiamo poi il notevolissimo sviluppo che viene raggiunto dalle piantine, superiore di molto non solo a quelle dei controlli in acqua distillata e di fonte, ma anche a quelle trattate nelle altre soluzioni: se aggiungiamo il color verde bellissimo e molto più intenso delle altre, il pieno turgore in cui si trovano tali piantine, ed infine il fatto che l'anione SO_4'' viene trattenuto nel pericarpo, dovremo pensare che, molto probabilmente, nel caso in questione, all'idrogenione compete veramente una funzione specialissima.

(1) Fatto anche notevole: i materiali di riserva dei semi vengono esauriti nello spazio di circa 10 giorni, mentre negli altri casi occorrono circa 15 giorni.

In quanto all' H_3PO_4 , ho potuto accertare la sua presenza non solo coll'analisi della soluzione ma anche con la verifica microchimica delle sezioni: difatti, trattando su vetrino diverse sezioni con soluzione di molibdato ammonico in soluzione nitrica, dopo riscaldamento graduale a 60° ho potuto constatare un bel precipitato giallo, dovuto alla formazione di fosfomolibdato ammonico; anche qui il precipitato è solo visibile nelle cellule del pericarpo: tutto l'endosperma e la testa ne sono privi. Anche questo fatto ci dà dunque una nuova conferma della funzione importante e specifica della testa del seme nel caso dell'avena sativa: e che mentre gli anioni Cl' , NO'_3 , SO''_4 , PO'''_4 vengono trattenuti nel pericarpo, gli idrogenioni passano oltre.

Riassumendo, dunque, nel caso dell'*avena sativa* si può dire che tanto agli anioni quanto ai cationi competono delle funzioni specifiche nei fenomeni d'imbibizione dei semi; non si può quindi dire che solo agli uni o agli altri compete una tale funzione, come vorrebbero altri autori. Questi fatti sono stati da me confermati anche per i *sali alogenati, nitrati, solfati, fosfati, sali complessi, inorganici, acidi organici, sali dei predetti acidi*: e non solo da ricerche analitiche e biologiche, ma anche fisico-chimiche. Questi stessi risultati dimostrano due altri fatti importantissimi: l'azione acceleratrice della germinazione apportata da molti di questi agenti chimici; e che anche concentrazioni molto forti spesso non danneggiano, anzi favoriscono la germinazione. Il che viene a confermare quello che già dissi in principio di questa Nota: che per poter accertare gli effetti prodotti dagli agenti chimici sui prodotti della germinazione, occorre di procedere nelle esperienze sistematicamente, cioè vedere quale è il limite massimo per cui tali azioni possono essere ancora sopportate dagli organismi.

E. M.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1913.

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo).

~~~~~

Chimica-fisica. — *Proprietà colloidali dell'emoglobina* <sup>(1)</sup>.  
Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI <sup>(2)</sup>.

Sebbene non manchino osservazioni sparse e occasionali, non esiste tuttavia uno studio sistematico sulle proprietà colloidali dell'emoglobina, che, pur essendo la sostanza proteica più facilmente cristallizzabile, non cessa d'essere un colloide, come le altre proteine semplici o coniugate.

Sapendo che i cristalli di ossiemoglobina sono sempre inquinati, fra l'altro, da proteine del sangue, cioè da altri colloidi, ho preparato l'emoglobina pura, non per cristallizzazione, ma per dialisi.

Centrifugato il sangue defibrinato, ho lavato dieci volte la poltiglia corpuscolare con soluzione 1 % di cloruro sodico, rimescolando, centrifugando e decantando il liquido ogni volta: così ho sbarazzato del siero i corpuscoli rossi. Ho sciolto la poltiglia corpuscolare in acqua distillata, e dalla soluzione ho precipitato la materia stromica sia mediante soluzione 2 % di  $\text{KHSO}_4$ , sia mediante dialisi di pochi giorni. La soluzione di ossiemoglobina così ottenuta, molto concentrata, è stata dializzata fortemente (in budelli di pergamena artificiale, entro grandi vasi chiusi con tappo smerigliato, in ambiente saturo di toluolo), cambiando l'acqua distillata ogni giorno, per quattro mesi e più.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 23 luglio 1913

Fra i tre e i quattro mesi di dialisi, la soluzione di emoglobina, così preparata, aveva in media:

|                                                   |                    |
|---------------------------------------------------|--------------------|
| peso specifico . . . . .                          | 1,004              |
| residuo secco . . . . .                           | 1,08 %             |
| contenuto in ceneri . . . . .                     | 0,011 %            |
| conduttività elettrica $K_{20^{\circ}\text{C}}$ = | $1 \times 10^{-4}$ |

Durante la dialisi, la soluzione di emoglobina, dopo che ha cessato di aumentare di volume per attrazione d'acqua dall'esterno, continua a diluirsi, perchè l'emoglobina, man mano che la dialisi procede, precipita. In capo a cinque mesi e mezzo di dialisi, posso dire che, praticamente, tutta l'emoglobina è precipitata.

Il precipitato rosso risulta, al microscopio, di granellini isolati, di color giallo-rossastro, fortemente rifrangenti la luce, dotati di vivace moto browniano, nei quali è impossibile, data la loro piccolezza, distinguere una netta forma cristallina, ma che tuttavia non sembrano essere globosi o amorfi, come i granuli di precipitazione delle altre proteine.

Durante la dialisi, la soluzione di emoglobina, esaminata all'ultramicroscopio, presenta sempre un considerevole numero di granuli brillanti su fondo rosso cupo. Ma se la si filtra più volte attraverso uno strato di precipitato della stessa emoglobina e per carta spessa in più doppi, si finisce per avere un filtrato che, all'ultramicroscopio, otticamente apparisce affatto omogeneo. Basta però rimettere a dializzare questo liquido, o anche abbandonarlo a sè stesso (sotto toluolo) in un recipiente, perchè esso diventi presto granuloso, per formazione di granuli, prima visibili solo all'ultramicroscopio, poi al microscopio e, finalmente, anche a occhio nudo. L'emoglobina, dunque, dà in acqua una soluzione vera, otticamente vuota; soluzione, però, instabile, se è dializzata. Per rendere stabilissima l'emoglobina, basta aggiungere una traccia di alcali o di acido: sparisce ogni granulo, e la soluzione diventa perfettamente omogenea.

Durante la dialisi, l'ossiemoglobina si è trasformata quasi tutta (95 %), come risulta dalle seguenti determinazioni spettrofotometriche:

|                                                                                |                         |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| coefficiente d'estinzione in corrispondenza di $\lambda = 537 \text{ } \mu\mu$ | $\varepsilon' = 0,4142$ |
| " " " " $\lambda = 559,5 \text{ } \mu\mu$                                      | $\varepsilon = 0,3423$  |
| quoziente di assorbimento $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$                   | $= 1,205$               |

e dalla tabella di Hüfner) in metemoglobina, con le caratteristiche strie di assorbimento di essa (metemoglobina alcalina). La soluzione in minima quantità di alcali di emoglobina precipitata per dialisi, presenta lo spettro caratteristico della metemoglobina alcalina.



L'emoglobina precipitata per lunga e intensa dialisi è praticamente insolubile in sali neutri, solubilissima in acidi e in alcali. Sciolta in una data quantità di alcali, se cautamente si neutralizza questo con una equivalente quantità di acido, l'emoglobina precipita totalmente; precipita anche se la si scioglie in acido, e poi si neutralizza questo con una equivalente quantità di alcali. Sciolta in soluzione  $0,1 \text{ } n \text{ HCl}$  (per esempio), è rapidamente e totalmente precipitata dal  $\text{NaCl}$  in piccola quantità. Le soluzioni alcaline sono più resistenti all'azione precipitante dei sali neutri. Un eccesso di acido o di alcali le stabilizza e le mette al riparo dell'azione precipitante dei sali neutri.

La metemoglobina perfettamente dializzata coagula a  $47^{\circ}$ - $53^{\circ} \text{ C.}$ ; imperfettamente dializzata, o in presenza di tracce di alcali, la soluzione diventa a quelle temperature opalescente e torbida, ma non fiocchifica; fiocchifica, se vi si aggiunge una piccola quantità d'un sale neutro.

In presenza d'un piccolo eccesso di alcali o di acido, e in assenza di sali neutri, l'emoglobina non è coagulata dal calore. Il coagulo di emoglobina ottenuto a  $55^{\circ}$  o a  $100^{\circ} \text{ C.}$ , è solubile in alcali o acidi; questa soluzione non presenta più l'identico spettro della metemoglobina, ma nemmeno quello dell'ematina, o dell'emocromogeno o dell'ematoporfirina; presenta uno spettro speciale, con tre bande d'assorbimento assai diffuse, una fra C e D piuttosto larga, e due fra D ed E. Il calore, quindi, non scompone profondamente (cioè in globina ed ematina) la metemoglobina.

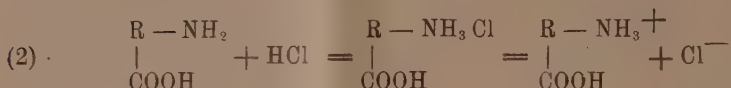
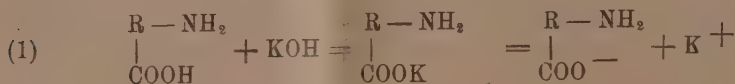
Esposta all'azione di un campo elettrico, la metemoglobina pura ancora sciolta (o quella precipitata, sciolta nella minima quantità di alcali sufficiente) precipita all'anodo (coagulazione elettrica) e migra dal catodo verso l'anodo: essa è dunque un colloide elettronegativo (contrariamente alle affermazioni di Gamgee e di V. Henri). Se invece è trattata con una minima quantità di acido, l'emoglobina migra dall'anodo verso il catodo, dove coagula: essa diventa un colloide elettropositivo.

Il coagulo, insolubile in acqua o in sali neutri, è solubile in alcali o in acidi, e le soluzioni presentano lo spettro della metemoglobina. Il trasporto elettrico dell'emoglobina pura (dializzata per molto tempo) non differisce, dunque, da quello delle altre proteine anche purificate per dialisi; il che vuol dire che in questa, come nelle altre proprietà colloidali che l'emoglobina presenta, predomina sempre il suo componente proteico sul componente prostetico.

La conduttività elettrica delle soluzioni di emoglobina, per quanto dializzate, è notevolmente grande: assai maggiore, per es., di quella di una soluzione egualmente concentrata di gelatina, sebbene dializzata per un tempo assai minore. Ciò fa supporre che, finchè si trova sciolta sebbene in un periodo avanzato di dialisi, l'emoglobina costituisce un sale alcalino, per es. un *emoglobinato di potassio*, notevolmente dissociabile, i cui ioni elettronegativi



(emoglobinioni) presentano, naturalmente, migrazione anodica. Ma la dialisi troppo intensificata e prolungata gli sottrae il poco alcali necessario perchè rimanga in soluzione, e allora l'*acido emoglobinico*, pochissimo dissociabile, precipita. La sostanza che precipita, e il sale che essa forma con alcali o con acidi, possiamo rappresentare con le note formule schematiche dei gruppi estremi degli aminoacidi costitutivi della molecola proteica:



L'emoglobinato alcalino, però, sembra essere più solubile e dissociabile che non il cloruro di emoglobina. Verosimilmente, allo stato di sale alcalino si trova l'emoglobina in condizioni naturali; e alla sua solubilità contribuisce la reazione debolmente alcalina dei liquidi dell'organismo.

Il punto di coagulazione, straordinariamente basso, della metemoglobina dializzata, fa supporre che, durante la trasformazione dell'ossiemoglobina (che coagula a circa 68° C.) in metaemoglobina (che coagula a temperatura tanto più bassa, anche se in altro modo ottenuta), questa cromoproteina subisca un processo di polimerizzazione o condensazione, per disidratazione, che la fa divenire tanto termolabile. Bisogna notare, per altro, che essa è già metemoglobina, prima di precipitare; onde si deve ammettere che la condensazione sia effetto di disimbibizione delle micelle colloidali, causata dalla progressiva sottrazione (per dialisi) dell'alcali.

In un'altra Nota di prossima pubblicazione renderò conto delle ricerche di viscosità e di tensione superficiale che ho fatte sopra sospensioni e soluzioni della stessa metemoglobina pura.

**Meccanica.** — *Sulla teoria dei sistemi reticolari triplamente iperstatici.* Nota di GUSTAVO COLONNETTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA <sup>(1)</sup>.

In una breve Nota, recentemente pubblicata negli Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino <sup>(2)</sup>, ho abbozzato una possibile estensione della teoria dell'ellisse terminale di elasticità, applicata allo studio degli archi incastrati agli estremi, mostrando come si potessero con vantaggio utilizzare le caratteristiche eleganti proprietà della medesima ellisse nella ricerca delle sollecitazioni relative ad una qualsiasi sezione, anche non terminale, dell'arco.

Mi propongo qui di far vedere, con la maggiore possibile brevità, ma nel modo più generale, come (grazie alla considerazione di certi moti relativi, affatto analoghi a quelli di cui ho fatto, in quella Nota, uso continuo) il prezioso metodo di ricerca ideato dal Culmann possa utilmente venir introdotto nello studio delle condizioni statiche di ogni qualsiasi sistema elastico comportante tre condizioni di vincolo sovrabbondanti.

Mi riferirò, per fissare le idee, al caso di una travatura reticolare piana (con articolazioni a cerniera senza attrito) dotata di tre aste sovrabbondanti, i cui assi suppongo non concorrenti in un medesimo punto. Ed indicherò con  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , le grandezze incognite delle tensioni che si sviluppano rispettivamente in quelle tre aste sotto l'azione di un sistema (piano, e del resto qualunque) di forze applicate ai nodi della travatura data.

È noto che ciò equivale, in ultima analisi, ad affermare che, praticata idealmente attraverso il sistema una sezione interessante le tre aste assunte come sovrabbondanti, l'equilibrio può venir conservato quando si intendano applicate a quelle che, in un certo senso, potrebbero chiamarsi le due faccie del taglio, le due terne di forze  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , e  $-X$ ,  $-Y$ ,  $-Z$ , aventi rispettivamente per linee d'azione i tre assi geometrici delle medesime aste (su ciascuno dei quali sia stato, in modo conveniente, fissato un certo senso positivo).

Per altra parte la ricerca di una qualsiasi caratteristica del sistema di tensioni interne che si sviluppano, sotto l'azione di un dato complesso di forze esterne, in una sezione comunque praticata attraverso ad un qualsiasi sistema elastico in equilibrio, si può ricondurre allo studio della variazione di configurazione che il sistema stesso subirebbe qualora, praticato idealmente un taglio in corrispondenza di quella sezione, si potesse provocare un conveniente spostamento relativo dell'una faccia del taglio rispetto all'altra

(1) Pervenuta all'Accademia il 14 luglio 1913.

(2) *Sulla teoria degli archi*, Atti della R. Accademia di Scienze di Torino, vol. LXVIII (1912-13).

mediante l'applicazione, sulle faccie stesse, supposte indeformabili, di due forze eguali e contrarie <sup>(1)</sup>.

Ne segue che tre siffatte variazioni di configurazione, convenientemente scelte, debbono bastare a definire i valori che, in corrispondenza di una qualsiasi condizione di carico, spettano alle tre tensioni incognite  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , o, quanto meno, a tre parametri da cui quelle incognite possono farsi dipendere linearmente.

Immaginiamo pertanto indeformabilmente collegati fra loro quei tre capi liberi delle tre aste tagliate su cui si intendono applicate le tre forze assunte come positive  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , mediante un nesso rigido (che nelle nostre figure 1 e 2 trovasi rappresentato dal triangolo tratteggiato) il quale si comporterà come se ad essi capi fosse articolato a cerniera senza attrito. E similmente immaginiamo che gli altri tre capi liberi delle stesse tre aste tagliate, quelli cioè su cui si intendono applicate le tre forze negative  $-X$ ,  $-Y$ ,  $-Z$ , si trovino alla loro volta collegati, in modo analogo, ad un altro nesso rigido (rappresentato nelle stesse figure dal triangolo punteggiato).

Se a questi due nessi rigidi, che impersonano in certo qual modo nel caso presente le solite due faccie del taglio, noi applichiamo rispettivamente due forze  $\mathcal{F}$  e  $-\mathcal{F}$  aventi una medesima linea d'azione  $p$  nel piano dato, eguali fra loro in grandezza e rivolte in sensi contrarii, il moto relativo che essi vengono a subire per effetto della conseguente deformazione elastica del sistema reticolare, *staticamente determinato*, che li collega, può, per la sua piccolezza, essere assimilato ad una rotazione elementare attorno ad un certo punto  $P$  dello stesso piano, il quale corrisponde alla retta  $p$  in una polarità priva di punti uniti <sup>(2)</sup>, pel cui centro (che si usa contraddistinguere col nome di baricentro elastico) passano tutti e soli quegli assi di sollecitazione pei quali il moto relativo dei soliti due nessi rigidi si riduce ad una semplice traslazione.

Nei casi pratici la conoscenza di questo centro è di essenziale importanza, e la sua determinazione immediata: basta invero, per conoscerlo, aver costruito la deformata del sistema staticamente determinato da noi preso in esame supponendo i due suoi nessi rigidi sollecitati rispettivamente da due coppie eguali e contrarie.

E come il diagramma di deformazione che così si ottiene può essere interpretato come diagramma di influenza del momento, preso rispetto allo stesso centro, delle tre forze incognite  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , così ogni diagramma di de-

<sup>(1)</sup> *Sul principio di reciprocità*, Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XXI, ser. 5<sup>a</sup>, (1° sem. 1912). Questa Nota venne recentissimamente riprodotta, con qualche variante, nel Giornale del Genio Civile.

<sup>(2)</sup> Si può infatti agevolmente dimostrare: 1° che la corrispondenza fra  $P$  e  $p$  è biunivoca; 2° che  $P$  e  $p$  non possono mai appartenersi; 3° che se  $q$  è una retta passante per  $P$ , il punto  $Q$  che ad essa corrisponde deve giacere sulla retta  $p$ .

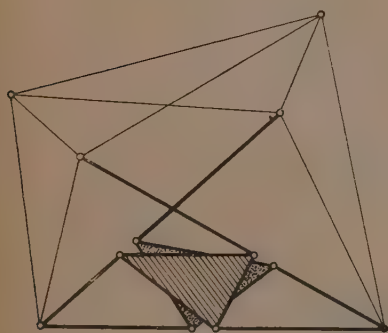
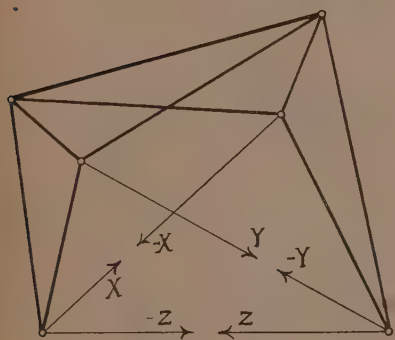
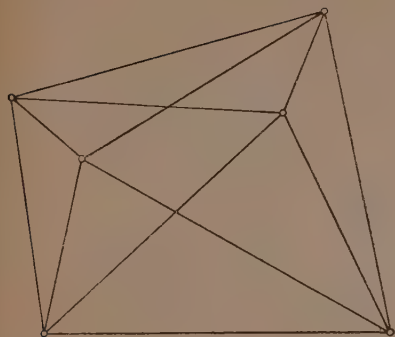


FIG. 1 (\*).

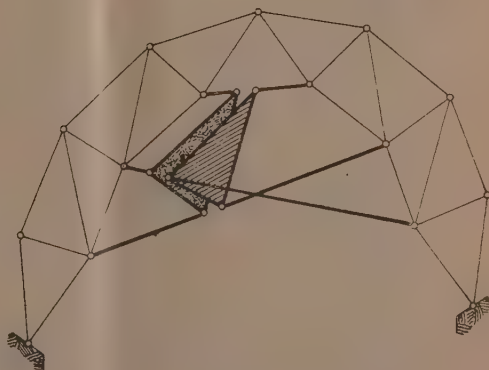
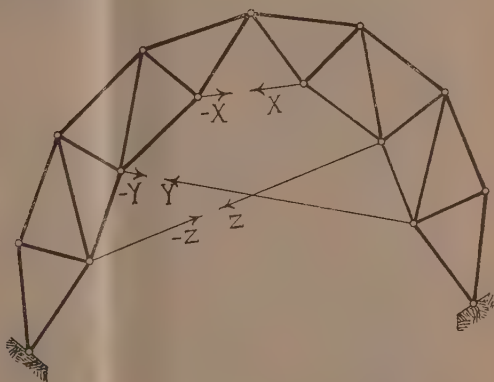
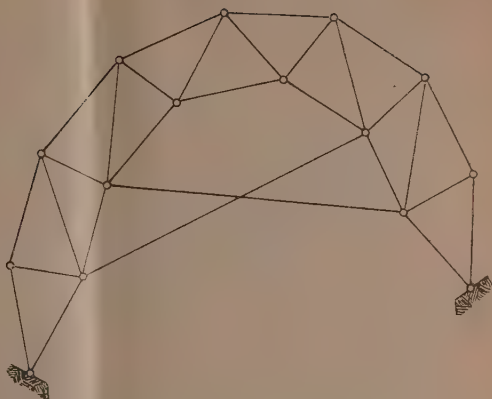


FIG. 2.

(\*) Nella fig. 1 si è creduto superfluo indicare le eventuali condizioni di vincolo le quali possono essere affatto qualunque, purchè staticamente determinate.

formazione, ottenuto supponendo agli stessi nessi rigidi applicate rispettivamente due forze eguali e contrarie la cui linea d'azione passi per quel punto, potrà assumersi come diagramma di influenza della componente, secondo una direzione ben definita, di quel sistema di forze.

Ond'è che lo studio delle tre deformate del dato sistema reticolare, reso nel modo detto staticamente determinato, che bastano a definire le caratteristiche della terna di forze incognite  $X, Y, Z$ , può farsi senza il sussidio di alcuna ricerca preliminare quando si assuma per centro di riduzione il baricentro elastico.

Il problema dell'equilibrio elastico del sistema reticolare dato appare così senz'altro risolto esaurientemente ed in tutta la sua generalità, senza pregiudizio della possibilità di passare, quando lo si creda opportuno, alla costruzione di quegli altri tre diagrammi di deformazione che coincidono coi diagrammi di influenza delle tre grandezze  $X, Y, Z$ , diagrammi la cui costruzione, dalle considerazioni che precedono, e più ancora dall'introduzione dell'ellisse degli spostamenti elastici relativi, può essere notevolmente agevolata.

Per rendersi conto della cosa, basta, infatti, osservare che il diagramma di influenza di una qualunque delle tre forze incognite, dovendo coincidere con quello del momento delle stesse tre forze rispetto al punto di incontro delle linee d'azione delle altre due, può ottenersi costruendo la deformata del solito sistema reso staticamente determinato relativa ad una sollecitazione la cui linea d'azione sia l'antipolare di quel punto di incontro rispetto all'accennata ellisse.

Ma non è mia intenzione ripetere qui, a questo proposito, cose che ho già altra volta avuto occasione di esporre, in forma anche più generale <sup>(1)</sup>; mi preme piuttosto rilevare brevemente la possibilità di connettere a quanto precede i più noti procedimenti della teoria degli archi reticolari.

Prendiamo a tal fine in considerazione una travatura (come quella rappresentata nella fig. 3) nella quale si possano assumere come sovrabbondanti tre aste facenti capo a tre punti fissi  $A, B, C$ ; ed immaginiamo di praticare la nostra solita sezione ideale per modo che le dette aste ne risultino tagliate in immediata adiacenza a tali loro estremi.

Dei due nessi rigidi triangolari da noi contemplati, l'uno (non riprodotto in figura) riesce allora assolutamente fisso nello spazio, mentre l'altro può legittimamente venir considerato come il nesso terminale della costruzione elastica data. Se, come caso particolare, due dei punti  $A, B, C$  coincidono, il nesso terminale  $A'B'C'$  si riduce ad una semplice asta rigida terminale. In ogni caso l'ellisse degli spostamenti elastici relativi si riduce all'ellisse degli spostamenti terminali, o ellisse di elasticità.

(<sup>1</sup>) Cfr. le mie due Note già precedentemente citate.



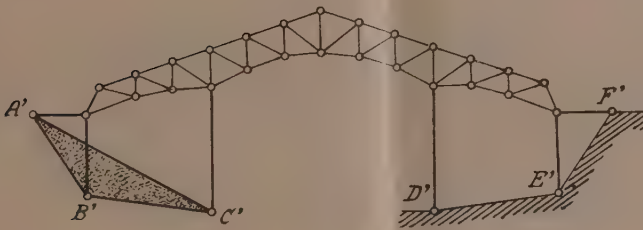
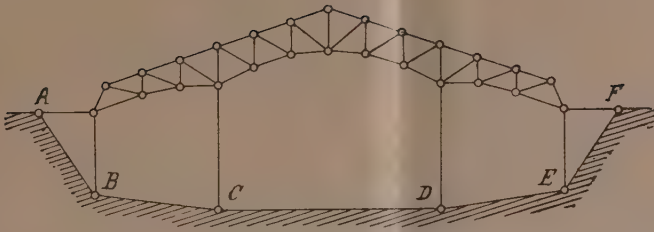


FIG. 3.

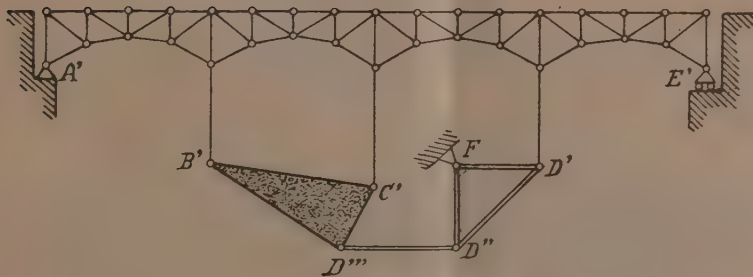
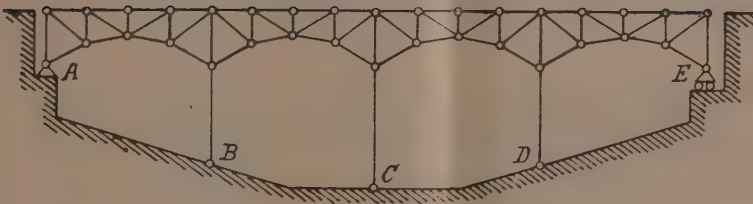


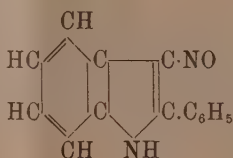
FIG. 4.

Ma si noti bene che la teoria dei sistemi reticolari dotati di tre vincoli sovrabbondanti, quale così ci si presenta, è qualche cosa di più generale della classica teoria degli archi reticolari incastrati agli estremi: in essa risultano invero inclusi, come semplici casi particolari, certi tipi di travature (e la nostra fig. 3 ne è un esempio) le cui soluzioni, che difficilmente potrebbero trovar posto nelle ordinarie trattazioni, vennero in passato isolatamente indicate da H. Müller-Breslau (<sup>1</sup>).

Dal quadro delle nostre considerazioni, un solo tipo di sistemi triplamente iperstatici resterebbe, a questo punto, escluso: quello in cui riuscisse inevitabile, o quanto meno fosse per qualsiasi ragione opportuno, assumere come incognite le tensioni di tre aste concorrenti in un medesimo punto. Caratteristico, in questo senso, si presenta l'esempio della trave continua a 5 appoggi. Mi si consenta pertanto di terminare questi brevi cenni indicando, schematicamente rappresentato nella fig. 4, uno dei modi con cui si può eliminare l'apparente eccezione, sostituendo, agli effetti delle nostre considerazioni, allo sforzo che per l'equilibrio si deve supporre agente secondo una delle tre aste rese libere dal solito taglio ideale, quello che, in sua vece, potrebbe immaginarsi applicato ad un'asta rigida ausiliaria  $D'' D'''$ , disposta in posizione generica, e collegata alla prima con l'intermediario di un sistema rigido  $FD' D''$  dotato di un sol grado di libertà.

**Chimica.** — *La struttura del 3.nitroso.2.fenilindolo* (<sup>2</sup>). Nota I del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI (<sup>3</sup>).

Già dal 1899 Angeli (<sup>4</sup>), considerando le proprietà ed il comportamento del 3.nitroso.2.fenilindolo, ammise che a questo composto, cui veniva allora attribuita la struttura



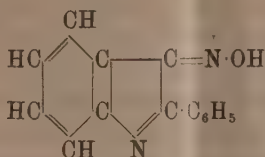
(<sup>1</sup>) H. Müller-Breslau, *Die graphische Statik der Baukonstruktionen*. (Stuttgart 1907), zweiter Band, 1 Abteilung.

(<sup>2</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

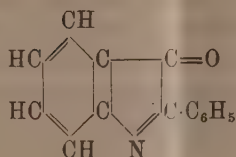
(<sup>3</sup>) Pervenuta all'Accademia il 31 luglio 1913.

(<sup>4</sup>) A. Angeli e M. Spica, *Gazz. chim. it.*, vol. XXIX (1899), parte I, pag. 500.

deve essere assegnata invece la costituzione dell'ossima



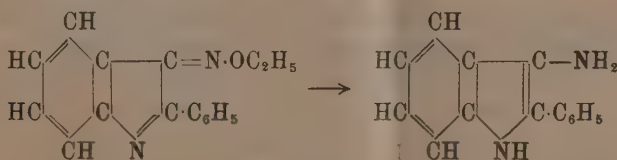
corrispondente al chetone



Fra gli argomenti addotti in seguito da Angeli in appoggio a questa asserzione, ha gran valore quello derivante dal fatto posto da lui in evidenza <sup>(1)</sup>, che il nitrosopenilindolo sotto forma di sale sodico od argentario, per azione dell'ioduro di etile, fornisce uno stesso e identico etere etilico, che fonde a 45°, il quale a sua volta per blanda riduzione (con zinco ed acido acetico in soluzione alcoolica) dà facilmente l'amminopenilindolo di Emilio Fischer.

Siccome però un etere etilico del nitrosopenilindolo era già stato descritto <sup>(2)</sup> e, sebbene preparato nello stesso modo, veniva ad esso assegnato il p. f. 91°, risultandone una divergenza tale da creare dei dubbi sopra il valore stesso della conferma sperimentale, ho voluto ripetere le esperienze relative.

I risultati, che ottenni, concordano bene con quelli di Angeli: l'etere etilico da me analizzato, che preparai con lo stesso metodo partendo sia dal sale sodico, sia dal sale argentario del nitrosopenilindolo, fondeva a 42°. Con la riduzione accennata esso dà origine all'amminopenilindolo, che pure analizzai: ciò che non si può spiegare altrimenti che assegnando all'etere etilico la struttura di O. etere dell'ossima sopra segnata



Manca però fino ad ora la conferma diretta di queste vedute, giacchè nè il nitrosopenilindolo bollito e neppure scaldato in tubo chiuso con acidi

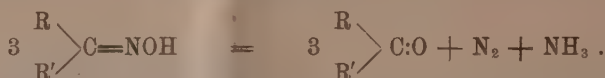
<sup>(1)</sup> A. Angeli e Morelli, questi Rendiconti, XVII (1908), 1° sem., pag. 697.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, XIV (1905), 2° sem., pag. 145.

dà idrossilammina ed il chetone corrispondente, nè quest'ultimo, il 2.fenilindolone recentemente preparato da L. Kalb e J. Bayer <sup>(1)</sup>, che io sappia, è stato messo a reagire con idrossilammina: tale sintesi sarebbe anzi assai interessante anche da questo punto di vista, nè è improbabile riesca dal momento che, a detta degli autori citati, questo chetone dà prodotti di addizione con bisolfito, ammoniaca ed anilina.

Io pertanto ho diretto le mie ricerche ad accertare se il nitrosopenilindolo presentasse altre delle reazioni caratteristiche per le ossime.

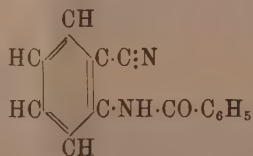
Recentemente all'Accademia <sup>(2)</sup> venne fatta comunicazione di una nuova decomposizione che subiscono le chetossime: essa si compie riscaldando la sostanza da per sè e dà come prodotti finali azoto, ammoniaca ed il chetone corrispondente secondo l'eguaglianza



In seguito venne comunicato <sup>(3)</sup> che tale scissione si verifica, oltre che per la benzofenossima, nella quale per la prima volta era stata osservata, anche per molte e svariate chetossime: in certi casi però, essendo la temperatura di decomposizione superiore a quella d'ebollizione, essa può essere constatata solo con opportuni artifici.

Ora il nitrosopenilindolo, come è noto, fonde appunto con decomposizione e sviluppo gassoso a 258°ca., e poichè questo suo comportamento al calore richiamava assai quello di alcune delle ossime esaminate, ho cominciato a studiarlo per stabilire se in realtà vi fosse stata una analogia e quindi una conferma delle vedute enunciate.

Ma nel caso del nitrosopenilindolo la decomposizione si compie in modo assai più complicato che non quella accennata delle chetossime: tanto è vero che non ho potuto isolare dai prodotti solidi d'essa il 2.fenilindolone menzionato, almeno per ora ma solo, ed in piccola quantità, una sostanza cristallina, alla quale secondo l'analisi spetta una formula isomera a quella dei nitrosopenilindolo di partenza, e cioè  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Essa fonde a 156° e confrontata col prodotto, che si ottiene per azione del cloruro di benzoile sopra l'o.aminobenzonitrile, risultò ad esso identica: le si deve attribuire perciò la struttura del benzoilderivato



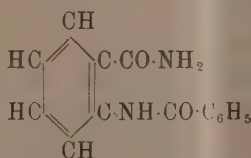
<sup>(1)</sup> Berl. Ber. 45 (1912), pag. 2150.

<sup>(2)</sup> A. Angeli, questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 83.

<sup>(3)</sup> A. Angeli e L. Alessandri, questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 735.

Come si vede, questa trasformazione nuova ed interessante, che si compie con apertura del nucleo pirrolico, senza che venga alterata la composizione del prodotto di partenza ed in particolare il suo contenuto d'azoto, è assai diversa dalle scissioni finora riscontrate per le altre chetossime.

Un derivato benzoilico della stessa forma è stato preparato da J. Pinnow e C. Sämann <sup>(1)</sup>, che ad esso assegnano il punto di fusione 216°: essi l'ottennero del pari per azione del cloruro di benzoile sul medesimo o.aminobenzonitrile. Poichè io avevo impiegato quest'ultimo prodotto puro e seguito il loro stesso metodo di preparazione per ottenere pel confronto la sostanza p. f. 156°, e questa pure ho analizzata, non sapevo dapprima spiegarmi la diversità dei risultati. Non mi è stato difficile di chiarirne la ragione quando ho trovato che pochi minuti di ebollizione con acidi diluiti trasformano il prodotto p. f. 156° in un altro, che, ricristallizzato poche volte con alcool, fuse proprio a 216°. Questo però, a differenza di quanto risultò agli autori nominati, all'analisi mi dette numeri concordanti solo con la formula  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ , cioè contiene una molecola d'acqua in più del prodotto di partenza: questo risultato si può spiegar solo ammettendo che per una parziale idratazione del residuo cianico del composto primitivo si arrivi alla sostanza, che possiede in realtà una tale composizione, della struttura



Infatti il mio prodotto p. f. 216° coincide assai bene, per i suoi caratteri, col derivato benzoilico della costituzione soprasegnata, già preparato <sup>(2)</sup> e descritto con un punto di fusione appena di pochi gradi superiore (218-219°).

La formazione di tale derivato dalla sostanza p. f. 156° da me ottenuta, fornisce della struttura di questa la riprova, che non può aversi direttamente pel suo comportamento speciale rispetto agli acidi.

Se la decomposizione per il calore del nitrosofenilindolo pare non si presti bene a recare un appoggio all'ipotesi della sua struttura d'ossima, la trasposizione di Beckmann, così caratteristica per le chetossime, mi ha condotto subito e nettamente a risultati molto dimostrativi.

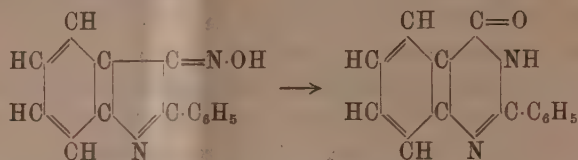
Infatti per azione di pentacloruro di fosforo il nitrosofenilindolo, sospeso in etere, si trasforma a temperatura ordinaria e con buon rendimento in un prodotto, la costituzione del quale è accertata per le numerose sintesi con

<sup>(1)</sup> Berl. Ber., 29. (1896), pag. 623.

<sup>(2)</sup> A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2], 36 (1887), pag. 141.



le quali può esser preparato <sup>(1)</sup> e che è precisamente la 4-ossi-2-fenil-diidro-chinazolina (1.3.benzodiazina)



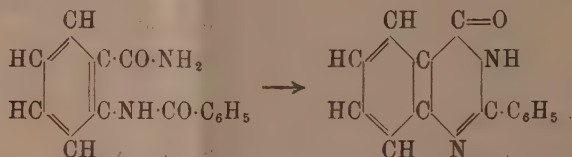
Per meglio caratterizzare il prodotto da me ottenuto ne preparai l'etere metilico pure già conosciuto <sup>(2)</sup> e che risultò, per le proprietà e l'analisi, identico a quello descritto.

Questa trasformazione del nitrosifenilindolo è notevole anche come esempio d'una trasposizione di Beckmann contemporanea alla chiusura di un anello, che si verifica con straordinaria facilità in una sostanza la quale si dimostra stabilissima rispetto alla maggior parte dei reattivi anche più energici.

Il riscaldamento del nitrosifenilindolo con cloruro di zinco non opera altrettanto nettamente questa trasposizione: insieme con prodotti diversi non ancora studiati ottenni con discreto rendimento una sostanza, che fonde a 228° ca., all'analisi dà numeri che stanno assai bene in accordo con una formula ancora isomera a quella del nitrosoderivato di partenza, ma della quale non ho ancora terminato lo studio.

Però ho già potuto stabilire che essa sta in stretta relazione con il derivato chinazolinico ottenuto col pentacloruro di fosforo, giacchè questo si ottiene facilmente da essa per ebollizione con acidi ed alcali diluiti, insieme con un altro prodotto più azotato. Probabilmente un ulteriore studio di quest'ultimo mi darà il mezzo di determinare la struttura della sostanza p. f. 228° ca.

Ricordando infine come anche dal prodotto p. f. 216°, per semplice riscaldamento in seguito ad eliminazione d'acqua, si perviene al medesimo derivato chinazolinico <sup>(3)</sup>



<sup>(1)</sup> Cfr. A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2] 36 (1887), pag. 141; H. Körner, Journ. f. prakt. Chem. [2], 36 (1887), pag. 157; Aug. Bischler e M. Lang, Berl. Ber., 28 (1895), pag. 279; R. von Walter, Journ. f. prakt. Chem. [2], 67 (1903), pag. 457; B. Pawlewski, Berl. Ber., 36 (1903), pag. 2384; H. Finger ed L. Schupp, Journ. f. prakt. Chem. [2], 74 (1906), pag. 154, ed ibidem, 76 (1907), pag. 97.

<sup>(2)</sup> A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2], 36 (1887), pag. 141.

<sup>(3)</sup> A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2], 36 (1887), pag. 141.

è da notarsi come intorno a questo interessante composto si raggruppiino questi prodotti di trasformazione del nitrosofenilindolo: ciò che non è senza importanza anche per la questione della struttura del nitrosoderivato del fenilindolo, che del resto, per tutto quanto precede, mi sembra definitivamente stabilita.

Le esperienze, alle quali si riferisce la presente comunicazione preliminare, sono descritte in una nota successiva comunicata a questa Accademia, ed in corso di pubblicazione.

**Chimica.** — *Scissione della decaidrochinolina nei due antipodi ottici.* Nota preliminare di BRUNO VENEZIANI <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(2)</sup>.

Nel corso di una serie di ricerche sperimentali sul decaidro- $\beta$ -naftolo intraprese coll'intenzione di separare le forme otticamente attive previste dalla teoria <sup>(3)</sup> — esperienze alle quali il prof. Mascarelli gentilmente volle farmi prender parte, ma che per varie ragioni non poterono ancora essere condotte a termine — ebbi occasione di notare che la formula di struttura della decaidrochinolina presentava notevoli analogie con quella del decaidro-naftolo. Infatti i due atomi di carbonio centrali della decaidrochinolina corrispondono ai due centrali del decaidronaftolo, e, come questi, sono entrambi asimmetrici e concatenati in modo che, se uno è positivo, l'altro deve essere negativo. Siccome poi tali atomi di carbonio sono disugualmente asimmetrici, così la decaidrochinolina sintetica doveva considerarsi come un racemo.

La natura fortemente basica della sostanza permetteva una facile separazione degli antipodi ottici, poichè bastava salificare la decaidrochinolina con un acido attivo e poi compiere la cristallizzazione frazionata dei due sali. Preparai quindi una certa quantità di decaidrochinolina, indi la trattai colla quantità stechiometrica di acido *d*-bromocanforsulfonico, che, come è noto, si presta assai bene allo scopo.

Ebbi infatti nella cristallizzazione frazionata dall'acqua due porzioni: una meno solubile, cristallina, che mostrò essere costituita dal *d*-bromocanforsulfonato di *d*-decaidrochinolina; l'altra molto solubile in acqua, tanto che per ora l'ottenni solo sotto forma di olio. Questa è costituita dal *d*-bromocanforsulfonato di *l*-decaidrochinolina.

Sebbene i risultati finora ottenuti non possano ancora ritenersi sicuri perciò che riguarda il valore definitivo del potere rotatorio specifico dei due

<sup>(1)</sup> Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 29 luglio 1913.

<sup>(3)</sup> L. Mascarelli, Rendic. R. Acc. Lincei (1911), 20, II, 223; e Gazz. Chim. ital. (1912), 42, II, 12.



siccome potei titolare la base contenutavi mediante acido solforico normaldecimo, così ebbi tutti i dati necessari per calcolare il potere rotatorio specifico.

In modo del tutto simile venne spostata la base dal sale della frazione A.

Ecco i risultati avuti colla luce gialla del sodio e per la temperatura di 27°:

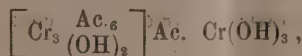
|                             | frazione A | frazione C |
|-----------------------------|------------|------------|
| concentrazione . . .        | 4.013      | 14.11      |
| $\alpha$ . . . . .          | + 0.103    | — 0.287    |
| $[\alpha]_D^{27}$ . . . . . | + 1.28     | — 1.02     |

Siccome la frazione avuta da A è quella che presenta il maggior grado di purezza, così il valore ottenuto per questa è da ritenersi più attendibile.

Ripeto che, sebbene debba fare alcune riserve sui valori avuti, i quali hanno bisogno di essere ricontrollati con maggior quantità di sostanza, essi sono tali che permettono di asserire che la decaidrochinolina sintetica è un racemo che per tale via può essere scisso nei suoi due antipodi ottici prevedibili dalla teoria.

**Chimica.** — *Studi sulla capacità degli ossidrili alcoolici a formare complessi* <sup>(1)</sup>. Nota II di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ <sup>(2)</sup>.

Nel primo lavoro <sup>(3)</sup> esposi lo scopo di questi studi e i risultati di alcune esperienze, che mi condussero ad ammettere che, nella dissoluzione di  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  negli acidi glicolico e lattico, si forma un sale complesso basico, del tipo



in cui  $\text{Ac} =$  radicale acido. Dimostrai inoltre che questi sali si scindono, in soluzione acquosa, in due ioni, e che il radicale acido ionico era sostituibile da radicali acidi inorganici.

Nel presente lavoro espongo risultati di esperienze identiche fatte con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e gli acidi glicolico e lattico, e con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e gli acidi benzoico e salicilico; i risultati per i primi due acidi confermano pienamente l'esistenza di sali di Fe del tipo suindicato.

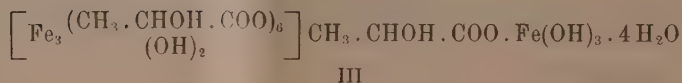
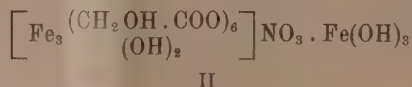
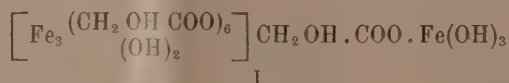
<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico del R. Istituto tecnico di Asti.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 7 agosto 1913.

<sup>(3)</sup> Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XIX, serie 5<sup>a</sup>, 2° sem., pag. 333.

La preparazione dei sali di Fe degli acidi glicolico e lattico doveva presentare evidentemente difficoltà maggiori di quelle dei sali di Cr, per la loro facile idrolizzazione.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in questi acidi si scioglie più facilmente a freddo che a caldo; se si lascia in presenza di questi acidi passa in soluzione anche oltre il limite dovuto, poichè, come è noto,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  si scioglie allo stato colloidale nei propri sali. Questo costituiva una seria difficoltà da evitare; ma, dopo ripetuti tentativi, ricorsi all'espedito della precipitazione frazionata della soluzione acquosa con alcool e con etere.

È facile immaginare quale piccolo rendimento si ottenesse a questo modo e quante prove fu necessario fare. Così, dell'acido glicolico preparai un glicolato e un nitrato basico dell'esaglicolato-triferri-base (I e II), e dell'acido lattico un lattato basico dell'esalattato-triferri-base (III) delle formole seguenti:



Le prime precipitazioni erano costituite quasi esclusivamente d'idrato di ferro.

Il nitrato del lattato non si potette ottenere nello stesso modo come quello del glicolato, poichè con acido nitrico fumante si trasformò tutto in sale di ferro dell'acido nitrico; perciò ne trascurai la preparazione.

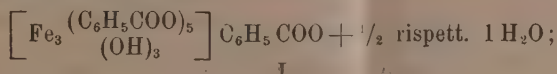
Per vedere quale comportamento avessero gli ossiacidi aromatici nelle stesse condizioni, ho creduto dovermi assicurare anche quali sali formassero gli acidi non ossidrilati con  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Perciò ho esaminato i sali che si formano quando si precipitano soluzioni acquose e alcooliche di benzoato sodico e salicilato sodico con sali di ferro e di cromo. Questi sali da me preparati non corrispondono affatto al tipo su indicato.

Sia dell'acido benzoico, sia dell'acido salicilico, si ottengono sali di Cr e di Fe in cui questi due metalli agiscono da bivalente, non ostante si fosse partiti da composti in cui sono trivalenti.

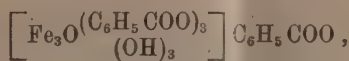
La quantità di acqua che contengono è diversa nei diversi sali, dipendente forse dalla tensione che hanno e dal tempo che restano in presenza di un disidratante.



Lo studio di queste sostanze è stato tentato da parecchi sperimentatori. Del cromo si conoscono il benzoato cromoso <sup>(1)</sup>, ottenuto anidro a 100° da Moberg, e il benzoato cromatico <sup>(2)</sup>, ottenuto da Schiff, e che con acqua e alcool passa in  $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_4 (\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Del ferro fu tentata la preparazione del benzoato prima da Berzelius <sup>(3)</sup> e in seguito da Sestini <sup>(4)</sup>. Recentemente R. F. Weinland e A. Herz <sup>(5)</sup> avrebbero ottenuto, lavando con acqua il precipitato carnicino che si ha aggiungendo soluzione di  $\text{FeCl}_3$  alla soluzione di benzoato sodico, il benzoato dell'esabenzato triferri-base, in cui, come al solito, un radicale  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$  è ionico e sostituibile con altri radicali acidi. Ma oltre a questo sale, gli autori ne avrebbero ottenuti altri nove, a due dei quali danno le seguenti formole:



I



II

e agli altri danno formole di costituzione che risultano dalla unione in rapporti diversi di questi tre tipi fondamentali. In quanto all'esistenza dell'esabase, credo non si possa nulla obbiettare; ma per ciò che riguarda gli altri composti, in cui alle volte il rapporto atomico tra Fe e C è poco diverso dal calcolato pel sale ferroso, mi pare che la spiegazione data dagli autori, non sostenuta da alcun fatto sperimentale, sia poco soddisfacente.

Il sale di ferro dell'acido benzoico fu da me preparato precipitando la soluzione di un benzoato o di acido benzoico con cloruro ferrico (si ottiene anche con solfato ferroso). Le soluzioni adoperate da me erano un po' diluite, perchè la massa amorfa avesse inclusa la minore quantità possibile dei precipitanti in eccesso. Fu lavato con acqua fredda e poi ben asciugato tra carta; la sostanza analizzata fu seccata su  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nel vuoto. È di colore rosso carnicino, si idrolizza molto facilmente, si scioglie parzialmente in alcool. Non si ottenne, non ostante i diversi espedienti usati in ripetuti tentativi, allo stato di purezza tale da avere la dovuta coincidenza tra le percentuali trovate dei componenti e quelle calcolate per la formola  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ ; ma il rapporto atomico è tale da escludere completamente l'ipotesi che si possa formare un sale diverso da questo:

gr. 0,4882 di sostanza dettero Fe % 16,42

" 0,3015 " " " C " 51,65; H % 3,57.

<sup>(1)</sup> Journ. f. prakt. Chem., 44, 330.

<sup>(2)</sup> Liebig's Ann., 124, 169.

<sup>(3)</sup> L. Gmelin, Handbuch der organischen Chemie, B. 3, pag. 32 (1859).

<sup>(4)</sup> Bull., 13, 448 (1870).

<sup>(5)</sup> B. d. d. ch. Gesell., 45, 2662.

Il rapporto atomico  $\text{Fe}:\text{C}$ , dedotto da queste percentuali, è  $1:14,6$ , mentre il calcolato dalla formula è  $1:14$ .

Tutto ciò sta a dimostrare quanto sia difficile la preparazione di tutti questi sali allo stato di assoluta purezza. Comunque preparati, debbono necessariamente subire un prolungato lavaggio con acqua e con alcool per allontanare e i sali in eccesso e l'acido libero che queste masse amorfe certamente includono in quantità notevoli. Ora questo non è possibile per tutti, poichè facilmente si idrolizzano con l'acqua e si decompongono con l'alcool.

Trattando un salicilato o l'acido salicilico con un sale di ferro, si sa che si ottiene una colorazione violetta intensa; se la soluzione è piuttosto concentrata, oppure si concentra a caldo, si ottiene un precipitato rosso-violetto che è il sale  $\text{Fe}\left(\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COO} \end{smallmatrix}\right)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , il quale si ottiene anche trattando  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  con acido salicilico in alcool o in acqua a b. m. Dunque quest'acido forma due sali: uno solubile in acqua di colore violetto; l'altro insolubile o quasi in acqua alcool ed etere. Non ho potuto separare il sale solubile in acqua, ma, siccome una identica colorazione violetta si ottiene aggiungendo un sale di ferro ad una soluzione anche diluitissima di fenolo, io credo che in detto sale il ferro salifichi soltanto l'idrogeno dell'ossidril fenolico, dando luogo ad un composto labile, violetto, solubile in acqua.

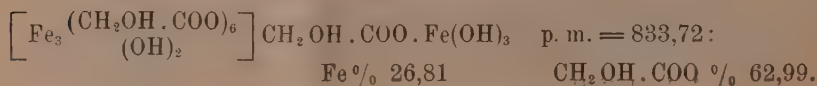
*Glicolato basico dell'esaglicolato-triferri-base.*

Si è ottenuto, come si è detto, trattando una soluzione acquosa concentrata di acido glicolico con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; la massa fu ripresa con alcool, e la soluzione alcoolica precipitata frazionatamente con etere; il prodotto, lavato bene con etere, fu seccato nel vuoto su  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. È una sostanza amorfa giallo-ranciata, trattata con acqua si idrolizza; a caldo, l'idrolisi è molto spinta. Si è approfittato di questo fenomeno per determinare il per cento del residuo acido titolando con  $\text{KOH}$ , anzichè determinare C e H per combustione. È molto igroscopico.

L'analisi dette i seguenti risultati:

|                                |                                       |        |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------|
| gr. 0,5130 di sostanza dettero | Fe %                                  | 27,18  |
| " 0,4400        "        "     | "                                     | 27,2   |
| " 0,2903        "        "     | $[\text{CH}_2\text{OH}\text{COO}] \%$ | 63,31  |
| " 0,2463        "        "     | "                                     | 62,75. |

Calcolato per la formula

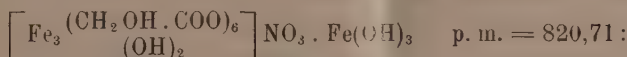


*Nitrato basico dell'esaglicolato-triferri-base.*

Si ottenne in modo molto semplice trattando a b. m. con acido nitrico fumante il precedente sale. Si evaporò a secco, si lavò la massa con etere e si seccò nel vuoto prima su CaO e poi su H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. È un sale di colore più giallo del precedente, molto igroscopico.

gr. 0,1924 di sostanza dettero Fe % 27,2.

Calcolato per la formola



Fe % 27,24.

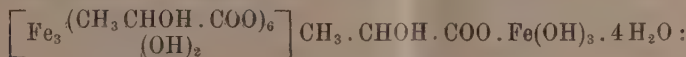
*Lattato basico dell'esalattato-triferri-base.*

Questo sale fu ottenuto in modo perfettamente identico a quello dell'acido glicolico. È un sale giallo-ranciato solubile in acqua e in alcool, insolubile in etere, molto igroscopico; nell'acqua si idrolizza formando un precipitato di Fe(OH)<sub>3</sub>. Anche di questo fu determinato il residuo acido per titolazione con KOH.

L'analisi dette i seguenti risultati:

|                                |                             |        |
|--------------------------------|-----------------------------|--------|
| gr. 0,2386 di sostanza dettero | Fe %                        | 22,14  |
| " 0,8510 " " "                 | "                           | 22,09  |
| " 0,1609 " " "                 | CH <sub>3</sub> .CHOH.COO % | 62,54. |

Calcolato per la formola



Fe % 22,27 ; CH<sub>3</sub>.CHOH.COO % 62,09.

*Benzoato cromoso.*

Trattando una soluzione di benzoato sodico con allume di cromo, si ha un precipitato ceruleo; io però precipitai frazionatamente e raccolsi la seconda separazione. Questa fu accuratamente lavata con acqua fredda, fino a che il filtrato non dette più la reazione dell'acido solforico. È una sostanza amorfa insolubile nell'acqua; con l'alcool si decompone. Anche questo fu seccato nel vuoto su H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.

L'analisi dette i seguenti risultati:

|                                |      |                  |
|--------------------------------|------|------------------|
| gr. 0,3638 di sostanza dettero | Cr % | 16,49            |
| " 0,2330 " " "                 | C %  | 53,74 ; H % 3,61 |
| " 0,3800 " " "                 | "    | 53,55 " 3,62.    |

Calcolato per la formola Cr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub> . H<sub>2</sub>O :

Cr % 16,89 ; C % 53,81 ; H % 3,87.

*Salicilato ferroso.*

Come si ottenga questo sale già si è detto. È amorfo; fu purificato lavandolo bene con acqua e con alcool, quindi fu seccato nel vuoto su  $H_2SO_4$  conc. È di colore rosso-violetto.

L'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,5740 di sostanza dettero Fe % 15,53  
 " 0,7585 " " " 15,54  
 " 0,1788 " " " C % 46,72; H % 3,37.

Calcolato per la formola  $Fe(C_6H_4<\overset{OH}{COO})_2 \cdot 1,5 H_2O$ :

Fe % 15,65 ; C % 47,06 ; H % 3,67.

*Salicilato cromatico.*

Questo sale si ottiene precipitando a freddo una soluzione non molto diluita di salicilato sodico o potassico con soluzione di allume di cromo, oppure riscaldando e concentrando a b. m. il miscuglio delle suddette soluzioni. Si separa contemporaneamente anche acido salicilico. Sale perfettamente identico si ottenne trattando l'acido salicilico con  $Cr(OH)_3$  a b. m. È una sostanza grigio-verde, che si decompone se lavata con acqua o con alcool concentrato. Il precipitato, ottenuto nel modo indicato, fu lavato un po' con acqua e poi con alcool al 50 %. Anche in questo caso, non ostante gli esperimenti usati e le precauzioni prese, non si sono ottenute percentuali molto coincidenti con le calcolate; in ogni modo le differenze che presentano sono tali da poter avere un rapporto atomico, che senza dubbio conduce alla formola  $Cr(C_6H_4<\overset{OH}{COO})_2$ .

gr. 0,9102 di sostanza dettero Cr % 13,73  
 " 0,1062 " " " C % 45,82.

Il rapporto atomico che da esse si deduce è  $Cr : C = 1 : 14,5$ ; quello calcolato dalla formola è  $1 : 14$ .

Concludendo: degli acidi glicolico e lattico si ottengono sali di Fe identici a quelli di Cr (loc. cit.) in cui si trova una molecola di base attaccata al catione, la quale deve necessariamente essere tenuta da un residuo di acidità conferita allo ione dagli OH alcoolici presenti;

degli acidi benzoico e salicilico, nelle condizioni sperimentali tenute da me, credo si siano formati esclusivamente composti semplici o al minimo di Fe e di Cr.

Chimica. — *Sistemi binari del cloruro manganoso coi cloruri di alcuni metalli alcalini* <sup>(1)</sup>. Nota di U. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(2)</sup>.

Il cloruro potassico ed il cloruro ammonico si combinano, anche a bassa temperatura, col cloruro di magnesio per dare due composti molecolari del tipo  $MCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$ , il primo dei quali si trova in natura e costituisce il noto minerale la carnallite; il cloruro sodico con lo stesso cloruro di magnesio, dà in condizioni non ben stabilite, un composto la cui composizione è probabilmente eguale a quella dei cloruri di potassio e di ammonio e che cristallizza con una sola molecola di acqua di cristallizzazione <sup>(3)</sup>.

Allo stato anidro, per fusione dei componenti venne stabilito da O. Menge <sup>(4)</sup> che nel sistema cloruro potassico-cloruro di magnesio, oltre alla formazione di un composto del tipo della carnallite, si ha pure formazione di un altro composto, più ricco in cloruro potassico, della composizione  $2KCl \cdot MgCl_2$ ; e che nel sistema cloruro sodico-cloruro di magnesio si formano pure due composti di eguale composizione di quelli col cloruro potassico, i quali tuttavia fondono entrambi decomponendosi.

Tra il cloruro di litio ed il cloruro di magnesio non è noto alcun composto preparato per via umida: ed anzi, ad alta temperatura, da uno di noi venne stabilito <sup>(5)</sup> come si abbia, a differenza degli altri cloruri alcalini, formazione di soluzioni solide in ogni rapporto, che non si scindono anche a temperature relativamente basse (300°).

La spiegazione del come molecole  $LiCl$  diano soluzioni solide con molecole  $MgCl_2$ , risulta difficile; si può tuttavia ammettere che il cloruro di litio abbia molecole doppie, ma nessun fatto è ad avvalorare questa semplice supposizione. Tuttavia il fatto ci sembrò abbastanza interessante per estendere maggiormente le ricerche.

Da uno di noi <sup>(6)</sup> venne trovato come ad alta temperatura il cloruro di magnesio dia col cloruro manganoso soluzioni solide in ogni rapporto: ora noi volemmo vedere quale fosse il comportamento dei cloruri di litio, sodio

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 3 agosto 1913.

<sup>(3)</sup> Ved. Poggiale, Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences, 20, 1180.

<sup>(4)</sup> Zeit. f. an. Ch., 72, 162 (1911).

<sup>(5)</sup> Questi Rendic., 22, 1° sem., 629 (1913).

<sup>(6)</sup> Questi Rendic. 21, 2° sem., 634 (1912).



e potassio con questo sale, e cioè se pure da questo studio risultasse quella stessa diversità di comportamento che si ha col cloruro di magnesio.

Le relazioni tra questi sali per via umida sono già state studiate. Saunders <sup>(1)</sup> trovò che da soluzioni acquose miste di cloruro potassico e di cloruro manganoso si ha separazione di un composto molecolare  $KCl \cdot MnCl_2 + H_2O$ , mentorchè da soluzioni miste del cloruro manganoso col cloruro sodico non si ha separazione di alcun composto.

In seguito tra i materiali eruttati dal Vesuvio nel 1906, presso Ottajano, venne trovato da Johnstone-Lavis <sup>(2)</sup> un minerale anidro che, dall'analisi, risultò avere la composizione  $4 KCl \cdot MnCl_2$  (cloromanganokalite). Finalmente in questi ultimi tempi I. Süss <sup>(3)</sup> studiò a fondo il modo di combinarsi per via umida del cloruro potassico col cloruro manganoso col variare della temperatura, e trovò che il composto, già trovato da Saunders, si forma solamente al di sopra di  $+ 6^\circ$ ; che a  $28^\circ.4$  giace la temperatura più bassa di formazione di un nuovo composto della formola  $2 KCl \cdot MnCl_2$  che cristallizza con due molecole d'acqua di cristallizzazione, e che finalmente a  $62^\circ.6$  comincia l'esistenza di un composto che si deposita anidro, la composizione del quale è identica a quella della cloromanganokalite di Johnstone-Lavis.

Le esperienze procedettero nel solito modo: dei sali usati, tanto il cloruro manganoso quanto il cloruro di litio vennero essiccati in corrente di acido cloridrico gassoso. Le miscele vennero portate a fusione in atmosfera di azoto.

### I. Il sistema $LiCl - MnCl_2$ .

Dai dati raccolti nella tabella I e dall'esame del diagramma a fig. 1 risulta che per fusione delle miscele dei due sali si ha formazione di soluzioni solide in ogni rapporto, le temperature di cristallizzazione delle quali presentano un minimo a circa 48 mol. % di cloruro di litio e a  $555^\circ$ . Fino a  $250^\circ$  non venne notato alcun arresto attribuibile ad una loro decomposizione. L'intervallo di cristallizzazione è sufficientemente netto per potere cogliere tanto l'inizio quanto la fine di solidificazione.

<sup>(1)</sup> Ann. Chem. Journ., 14, 127 (1892).

<sup>(2)</sup> Min. Mag., 15, 54 (1908).

<sup>(3)</sup> Zeit. f. Kryst. u. Min., 51, 248, (1912).

TABELLA I.

| Molecole %<br>di Li Cl | Inizio<br>della<br>cristallizzazione | Fine<br>della<br>cristallizzazione | Intervallo<br>in gradi |
|------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| 0.0                    | 650°                                 | —                                  | —                      |
| 10.0                   | 630                                  | 605°                               | 25°                    |
| 20.0                   | 615                                  | 578                                | 37                     |
| 30.0                   | 588                                  | 559                                | 14                     |
| 40.0                   | 563                                  | 555                                | 8                      |
| 50.0                   | 562                                  | 555                                | 7                      |
| 60.0                   | 575                                  | 568                                | 18                     |
| 80.0                   | 586                                  | 578                                | 8                      |
| 90.0                   | 595                                  | 585                                | 10                     |
| 100.0                  | 602                                  | —                                  | —                      |

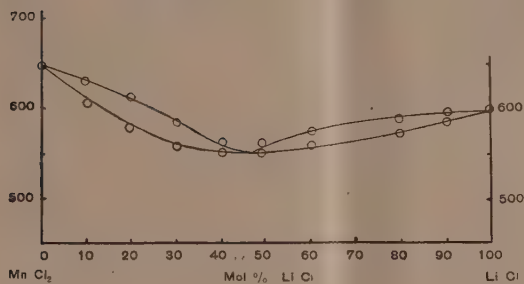


FIG. 1.

## 2. Il sistema Na Cl — Mn Cl<sub>2</sub>.

Dall'esame delle curve di raffreddamento delle miscele fuse dei due sali risulta il diagramma a fig. 2. Certamente si ha formazione di due composti decomponibili alla fusione, la composizione dei quali molto probabilmente è rispettivamente Na Cl.2 Mn Cl<sub>2</sub> e 4 Na Cl. Mn Cl<sub>2</sub>, una non risulta chiaramente nè dalle durate degli arresti dovuti allo sviluppo di calore nella loro formazione, nè dalla scomparsa dell'arresto eutettico. Le loro temperature di formazione sono molto vicine; rispettivamente 441° e 445°. La miscela eutettica tra i due composti giace ad una temperatura di soli venti gradi inferiore a quella della loro formazione. L'arresto eutettico scompare rispettivamente a 30 e a 80 mol. % di cloruro sodico; e quindi molto probabilmente, ai due composti spetta la formula data sopra. Molto verosimilmente non si ha formazione di soluzioni solide, o lo si ha in rapporti limitatissimi.

TABELLA II.

| Molecole %<br>NaCl | Temperature<br>di<br>cristallizzaz.<br>primaria | 1°<br>arresto | Durate<br>in secondi | 2°<br>arresto | Durate<br>in secondi | 3°<br>arresto | Durate<br>in secondi |
|--------------------|-------------------------------------------------|---------------|----------------------|---------------|----------------------|---------------|----------------------|
| 0.0                | 650°                                            | —             | —                    | —             | —                    | —             | —                    |
| 10.0               | 628                                             | 441°          | —                    | —             | —                    | —             | —                    |
| 20.0               | 594                                             | 443           | 40''                 | —             | —                    | —             | —                    |
| 30.0               | 556                                             | 442           | 70                   | —             | —                    | —             | —                    |
| 35.0               | 520                                             | 442           | 45                   | 427°          | —                    | —             | —                    |
| 40.0               | 490                                             | 441           | —                    | 426           | —                    | —             | —                    |
| 45.0               | ?                                               | 442           | —                    | 425           | 40''                 | —             | —                    |
| 50.0               | —                                               | —             | —                    | 425           | 10                   | —             | —                    |
| 55.0               | 448                                             | —             | —                    | 424           | 60                   | —             | —                    |
| 60.0               | 460                                             | —             | —                    | 425           | —                    | 446°          | 40''                 |
| 65.0               | 520                                             | —             | —                    | 424           | —                    | 445           | 60                   |
| 70.0               | 580                                             | —             | —                    | 424           | —                    | 445           | 70                   |
| 80.0               | 680                                             | —             | —                    | —             | —                    | 445           | 70                   |
| 90.0               | 740                                             | —             | —                    | —             | —                    | 442           | 20                   |
| 100.0              | 804                                             | —             | —                    | —             | —                    | —             | —                    |

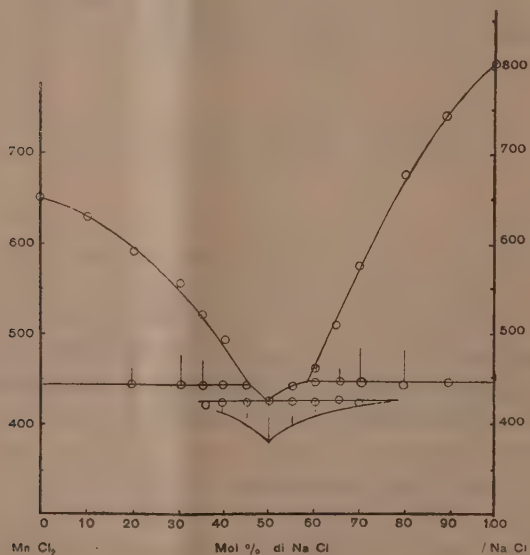


FIG. 2.

### 3. Il sistema K Cl — Mn Cl<sub>2</sub>.

Dalla tabella III e dal diagramma a fig. 3 si deduce che, per fusione, i due sali si combinano per dare luogo a due composti, uno dei quali fonde

senza decomposizione, mentre l'altro si decompone. Il primo di questi due giace a 50 mol. %, e quindi viene ad avere la formola  $KCl \cdot MnCl_2$ , e perciò corrisponde al composto trovato da Saunders (ved. sopra) allo stato anidro; la sua temperatura di fusione è circa a  $495^\circ$ .

TABELLA III.

| Molecole %<br>di KCl | Temperatura<br>di<br>cristallizzaz.<br>primaria | 1°<br>arresto | Durate<br>in secondi | 2°<br>arresto | Durate<br>in secondi | 3°<br>arresto | Durate<br>in secondi |
|----------------------|-------------------------------------------------|---------------|----------------------|---------------|----------------------|---------------|----------------------|
| 0.0                  | 650°                                            | —             | —                    | —             | —                    | —             | —                    |
| 10.0                 | 627                                             | 450°          | 30"                  | —             | —                    | —             | —                    |
| 20.0                 | 575                                             | 450           | 40                   | —             | —                    | —             | —                    |
| 30.0                 | 405                                             | 450           | 80                   | —             | —                    | —             | —                    |
| 35.0                 |                                                 | 449           | 150                  | —             | —                    | —             | —                    |
| 40.0                 | 466                                             | 448           | 30                   | —             | —                    | —             | —                    |
| 45.0                 | 488                                             | 448           | —                    | —             | —                    | —             | —                    |
| 50.0                 | 495                                             | —             | —                    | —             | —                    | —             | —                    |
| 55.0                 | 490                                             | —             | —                    | —             | —                    | —             | —                    |
| 60.0                 | 465                                             | —             | —                    | 428°          | 20"                  | —             | —                    |
| 65.0                 | —                                               | —             | —                    | 423           | 120                  | —             | —                    |
| 70.0                 | 449                                             | —             | —                    | 428           | 60                   | —             | —                    |
| 75.0                 | 540                                             | —             | —                    | 426           | 20                   | 445°          | 80"                  |
| 80.0                 | 620                                             | —             | —                    | —             | —                    | 445           | 120                  |
| 90.0                 | 715                                             | —             | —                    | —             | —                    | 446           | 60                   |
| 100.0                | 774                                             | —             | —                    | —             | —                    | —             | —                    |

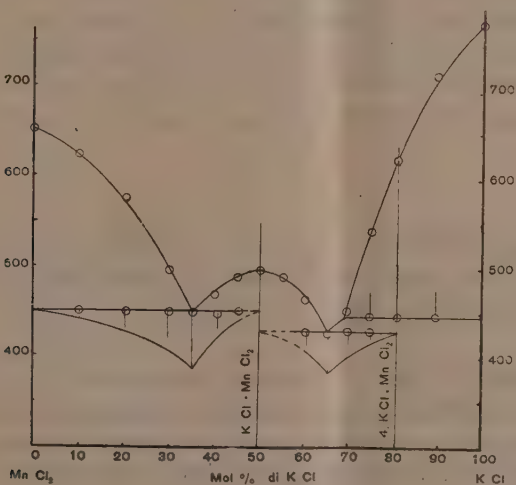


Fig. 3.

Il secondo ha la sua temperatura di formazione a  $445^\circ$ , e la sua composizione è senza dubbio eguale a quella della cloromanganokalite di Johnstone-

Lavis; viene quindi ad avere la formula  $4\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2$ . La miscela eutettica tra il cloruro potassico ed il composto  $\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2$  giace a 35 mol. % di  $\text{KCl}$  e a  $450^\circ$ ; quella tra i due composti giace a 65 mol. % e a  $428^\circ$  circa.

Non si ha quindi nessun dato per concludere per l'esistenza del composto trovato da Süss (ved. sopra) la cui composizione si avvicina a quella della miscela eutettica tra  $4\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2$  e  $\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2$ . Anche in questo sistema la formazione di soluzioni solide o non avviene affatto, o se pure avviene in rapporti limitatissimi.

#### CONCLUSIONI.

Come col cloruro di magnesio, il cloruro di litio per fusione allo stato anidro, forma soluzioni solide in ogni rapporto col cloruro manganoso, il quale (ved. sopra), pure col cloruro di magnesio forma una serie non interrotta di soluzioni solide.

Col cloruro di sodio il cloruro manganoso si combina per dare due composti, la probabile composizione dei quali è  $\text{NaCl} \cdot 2\text{MnCl}_2$  e  $4\text{NaCl} \cdot \text{MnCl}_2$ . La preparazione di composti molecolari tra il cloruro manganoso ed il cloruro sodico era stata tentata da Saunders per via umida senza risultato, e non mi consta che altri abbiano preparato tali composti.

Dei tre composti noti tra il cloruro potassico ed il cloruro manganoso, a bassa temperatura, ad alta si ha formazione solamente di due, uno dei quali corrisponde alla cloromanganokalite di Johnstone-Lavis.

Da questo si deduce che anche nelle relazioni col cloruro manganoso ad alta temperatura, il cloruro di litio, mentre si distacca dal comportamento degli altri cloruri alcalini, si avvicina a quello del cloruro di magnesio.

*Patologia vegetale. — Primo contributo allo studio della recettività della quercia per l'oidio* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. VINCENZO RIVERA, presentata dal Socio G. CUBONI <sup>(2)</sup>.

Le osservazioni sopra le condizioni meteorologiche, e, in generale, di ambiente, favorevoli per l'attacco dell'oidio della quercia, sebbene numerosissime, sono spesso contraddittorie, quasi mai dedotte da esperimenti condotti con metodo. Le condizioni poi dell'organo, alle quali esso diventa recettivo, sono state poco o nulla studiate.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nella R. Stazione di patologia vegetale di Roma.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 15 luglio 1913.



Salmon <sup>(1)</sup> opina che, dovendo il fungo adattarsi a speciali condizioni intercellulari, la possibilità dell'attacco sarebbe determinata dalla secrezione di speciali sostanze della cellula ospite e dell'austorio del fungo, e non dalla incapacità di far penetrare il tubo miceliare dentro l'organo ospite.

Secondo vari autori [Bureau <sup>(2)</sup>, Trotter <sup>(3)</sup>, Neger <sup>(4)</sup>, Tubeuf <sup>(5)</sup>, Kirchner <sup>(6)</sup>, Roth <sup>(7)</sup>, Arcangeli <sup>(8)</sup>, Farneti <sup>(9)</sup>], l'oidio della quercia attaccherebbe specialmente i germogli che si sviluppano al principio dell'estate. L'opinione dei più è che si tratti della coincidenza dello sviluppo dei germogli con la epoca climaticamente più adatta allo sviluppo del fungo.

Anche Trotter, Neger, Tubeuf, Kirchner, Roth, Farneti <sup>(10)</sup>, hanno osservato che i germogli attaccati sono quelli che si sviluppano alla base dei fusti, sui rami capitozzati o scalvati, dalle ceppaie.

Sopra tre varietà di *Quercus robur* diversamente recettive, allevate da seme, ho eseguito numerose esperienze dirette specialmente a stabilire la influenza, sulla recettività, della età della foglia, del suo stato di turgescenza, dell'attività di assorbimento radicale, dello stato di alimentazione della foglia stessa: ho fatto inoltre svariati tentativi per rendere recettiva una foglia immune.

*Influenza dell'età della foglia.* — Per avere foglie completamente sviluppate e di tutte le età all'epoca della comparsa dell'oidio, ho fatto in epoche diverse, a cominciare dall'inverno, germinare in stufa oltre duecento ghiande: tutte queste piccole querce si allevarono in culture acquose od in substrato solido: queste ultime hanno messo le prime foglie ininterrottamente a distanza di non più di dieci giorni, dal 26 marzo fino al 2 giugno. Ora il primo attacco di oidio nelle culture in vaso, tenute in una serra calda, si

<sup>(1)</sup> Salmon E. S., *On specialisation of parasitism in the Erysiphaceae II*, New Phytologist, III, 1904, pp. 109-121.

<sup>(2)</sup> Bureau E., *Effect de l'« oidium quercinum » sur différentes espèces de chêne*. Comptes rendus, CXLVII, 1908, pp. 571-574.

<sup>(3)</sup> Trotter A., *La recente malattia della quercia*, Bullett. Soc. Bot. 1908, pag. 115.

<sup>(4)</sup> Neger F. W., *Ueber das epidemische Auftreten eines Eichenmeltaues*. Naturwiss. Zeitschr. f. Land u. Forstwirtschaft, VI, 1908, pag. 539.

<sup>(5)</sup> Tubeuf (von) K., *Der Eichenmeltau in Bayern*. Naturwiss. Zeitschr. f. Land u. Forstwirtschaft, VI, 1908, pp. 541-542; 599-604.

<sup>(6)</sup> Idem, *Nachrichten über die Verbreitung des Eichenmeltaues im Jahr. 1908*, Ivi, VII, 1909.

<sup>(7)</sup> Kirchner O., *Das Aufirsten des Eichenmeltaues in Württemberg*. Naturwiss. Zeitschr. f. Land u. Forstwirtschaft, VI, 1909, pp. 213-217.

<sup>(8)</sup> Roth I., *Auftreten des Eichenmeltaues in Ungarn*. Naturwiss. Zeitschr. f. Land u. Forstwirtschaft, VII, 1909, pag. 426-427.

<sup>(9)</sup> Arcangeli G., *Sul mal bianco delle quercie*. Proc. verb. soc. tosc. sc. nat., 14 nov. 1909, pag. 8.

<sup>(10)</sup> Farneti R., *Il mal bianco delle quercie minaccia anche i castagni e i faggi*. Rivista di patologia vegetale, 1010.

ebbe il 22 maggio solamente sulle foglie nate all'incirca dopo il 20 aprile: le anteriori erano immuni. Tutte le seconde foglie formate più tardi (fine di aprile maggio), furono poi attaccate. Nelle culture acquose le infezioni, da principio stentate (5 maggio), in seguito financo fatali alle foglie di aprile e di maggio, invece non riuscirono mai in foglie di età anteriore: queste si mantennero sempre immuni.

Al contrario, la foglia giovane è recettiva: subito appena dischiusa e finchè dura il suo accrescimento, è sempre attaccabile dall'oidio; anzi le foglie in via di *rapido accrescimento* sono più attaccate dal fungo che non altre a sviluppo normale.

Per provarlo ho allevato molte piantine di quercia della stessa età in cassettime bene aereate al buio e a luce bianca. Dopo circa due mesi, furono esposte in piena luce in una serra calda e umida, la cui atmosfera era ricca di conidii di oidio. All'apice delle piantine allevate al buio, che avevano foglioline ridottissime e completamente gialle, si svilupparono rapidamente nuove foglie grandi e verdi, che ben tosto furono tanto attaccate dall'oidio, che in qualche caso soccomberono in 20-30 giorni: nullo fu invece l'attacco sulle piantine-controllo allevate in cassettime a luce bianca, essendo le foglie completamente sviluppate e mature: però in queste stesse piante si svilupparono in seguito nuove foglie giovani, che venivano regolarmente attaccate dal fungo, e con notevole virulenza.

Furono anche fatte sviluppare le quercie in luci monocromatiche azzurra e rossa in eguali cassettime chiuse con vetri colorati. Le foglie di queste quercie, trasportate nella serra, ebbero un rapido accrescimento, che fu maggiore per le foglioline nate alla luce azzurra; in queste piante si venivano inoltre sviluppando all'apice foglie grandi e verdi: l'attacco fu fortissimo, e maggiore sulle foglie di piante allevate in luce azzurra o sviluppatesi rapidamente nella serra, all'apice di queste piante: un po' minore sulle foglie delle piante allevate in luce rossa.

Tutte queste osservazioni provano che l'oidio attacca la foglia di quercia in via di accrescimento, qualunque sia stato il trattamento subito in precedenza dalla pianta; e che le foglie adulte sono immuni, qualunque sia lo stato della pianta.

*Influenza dello stato di turgescenza della foglia.* — Lo stato di turgescenza della foglia ha una straordinaria influenza sopra la recettività: infatti, foglie in stato di turgescenza completa sono resistenti al fungo, per il quale sembra impossibile la penetrazione della foglia in queste condizioni. Così, in massima parte immuni si sono dimostrate le foglie di quercia allevate in ambiente saturo di umidità: in tale ambiente i conidi germinano benissimo sopra la foglia, specialmente se molto giovane, ma non riescono a penetrarla. Sembra, anzi, che la foglia che riacquisti la turgescenza com-

pleta possa arrestare lo sviluppo del fungo, o addirittura reagire ad esso. Lo stato di turgescenza fogliare ha una importanza straordinaria sulla reattività del grano per l'oidio <sup>(1)</sup>, ed in questo caso, con attenta osservazione, si può prevedere l'attacco, essendo visibile esternamente la diminuzione della turgescenza fogliare; nella quercia ciò non avviene: l'attacco si è sempre avuto, or più or meno violento, in tutte le condizioni di ambiente aereo e radicale sperimentate, meno che nel caso di un'atmosfera molto umida.

*Influenza della temperatura ambiente.* — Le esperienze si facevano in tre differenti ambienti:

1) Una serra esposta a ponente, la cui temperatura oscillava da 18° a 39°. La umidità oscillava fortemente, dipendendo principalmente dall'acqua che si introduceva nella serra per irrigare vasi. Le infezioni furono fortissime in tutte le foglie giovani, che, a lungo andare, furono uccise dal fungo.

2) Altro ambiente oscillante da 18° a 23°; umidità media poco superiore al caso precedente; sbalzi meno forti: poche e lievi infezioni riuscite.

3) Altro ambiente la cui temperatura oscillava da 18° a 25°; umidità scarsa, quasi costante; infezioni non gravi.

Dunque principale fattore per l'attacco è l'elevata temperatura: ed in vero ad una temperatura di 35°-39° la traspirazione della foglia diviene esagerata e la turgescenza diminuisce sensibilmente, a meno che l'ambiente non sia molto umido.

*Influenza della attività di assorbimento radicale.* — Le esperienze furono fatte variando la concentrazione del liquido nutritizio, la temperatura dell'ambiente radicale, nonchè impedendo ed attivando l'aereazione delle radici.

La concentrazione della soluzione nutritizia <sup>(2)</sup> variava da 0 (acqua distillata), a 0,25, 0,50, 1, 2, 4, 8 per mille. Si osservò, nella maggior parte dei casi, che alla concentrazione 2 ‰, alla quale si aveva il massimo sviluppo della foglia, si verificava anche il massimo attacco: il minimo attacco si osservava sulle piantine allevate in acqua distillata e alle concentrazioni 0,25 ‰ e 8 ‰: in verità lo sviluppo delle foglie in queste piante si era arrestato, od era lentissimo.

Numerose piantine ebbero il sistema radicale sottoposto e mantenuto per lungo tempo a svariate temperature, da 0° fino a 32°: si ebbero differenze nell'attacco del fungo, solo perchè la bassa temperatura influiva un poco sul ritardo della nascita di nuovi germogli, e l'alta temperatura ne affrettava la comparsa.

<sup>(1)</sup> Studio in corso.

<sup>(2)</sup> Si usava la soluzione nutritizia di Knop.

Piantine allevate in culture liquide e solide in cui s'impediva l'afflusso di aria alle radici con uno strato di olio di vasellina o di argilla, non hanno avuto un attacco apprezzabilmente diverso da quelle delle culture di controllo la cui aereazione era assicurata alle radici con frequenti immissioni di aria per mezzo di tubi di vetro scendenti a diverse altezze verso il sistema radicale.

*Influenza dello stato di alimentazione della foglia.* — Fu studiata l'influenza dello stato di alimentazione della foglia osservando lo sviluppo della infezione sopra piante eziolate, piante messe al buio e piante allevate con alimentazione minerale diversa.

Le piantine allevate al buio, che avevano foglioline ridottissime e completamente gialle, e fusti molto allungati, non furono mai attaccate dal fungo, nè sulle foglie nè sul fusto.

Piantine allevate alla luce azzurra, che avevano foglie piccole molli ed eziolate, e fusti molto sviluppati, furono attaccate abbastanza fortemente; più fortemente però furono attaccate le piantine allevate alla luce rossa: in queste molte foglie furono uccise dal fungo.

Piantine allevate alle luci monocromatiche azzurra e rossa e alla luce bianca, poi trasportate ed infettate al buio, furono attaccate con diversa violenza: più forte fu l'attacco su piante ben verdi che su piante eziolate. Piantine ben verdi, infettate alle luci monocromatiche azzurra e rossa ed al buio, furono attaccate con diversa violenza: fortissimo fu l'attacco al buio ed alla luce rossa; minore alla luce azzurra e nei controlli a luce bianca.

In complesso, piantine totalmente eziolate non sono attaccate; quelle parzialmente eziolate sono diversamente attaccate. La luce ha per suo conto una notevole influenza negativa sopra l'attacco: infatti, specialmente per piante ben verdi, l'attacco riesce più violento al buio che non in piena luce. Ulteriori esperienze permettono anzi di stabilire che sotto i raggi solari le infezioni riescono più difficilmente, anzi, molte ore di sole hanno in molti casi rallentato l'infezione, permettendo alle giovani foglioline infette una ripresa della attività accrescitiva, prima compromessa dallo sviluppo del fungo.

Quanto all'influenza dell'alimentazione minerale, culture in substrato solido, abbondantemente fornite di concime animale e minerale, non hanno dimostrato una recettività molto diversa da quella di piante tenute in terra sterile ed in pozzolana. Tuttavia, in queste ultime culture, nella maggioranza dei casi si è osservato un attacco un poco più lieve che nelle prime. Nè i concimi sperimentati separatamente, che furono il nitrato sodico, il fosfato tricalcico e il fosfato potassico, hanno dimostrato di esercitare speciali influenze sulla recettività. Anche in cultura liquida le esperienze sopra l'azione separata delle singole sostanze della soluzione di Knop, non hanno dato



alcun risultato; nè l'esclusione di una sostanza della soluzione di Knop in piantine così allevate ha dato risultato alcuno.

Dunque l'influenza dello stato di alimentazione sulla recettività della foglia è solo relativa, sebbene speciali risultati si abbiano nel caso di piante eziolate, di luci differenti, di luminosità ed oscurità dell'ambiente: solo l'età (foglie in accrescimento) e lo stato di turgescenza fogliare sono potenti fattori di recettività: anzi la determinano. È in questa direzione che ho fatto numerosi tentativi per rendere artificialmente recettiva una foglia immune. Ho tentato di diminuire improvvisamente la turgescenza fogliare sottoponendo il sistema radicale di numerose piantine ad una improvvisa diminuzione della umidità del suolo: recidendo gradualmente il sistema radicale: esponendo per una durata diversa le radici al sole. In nessun caso si ottenne l'attacco di foglie resistenti. Altro mezzo sperimentato fu una temporanea narcosi <sup>(1)</sup> sia delle foglie, sia del sistema radicale, di varia durata e con diverse sostanze, quali etere, cloroformio, cloralio: l'esito fu negativo. Altri tentativi, quali la variazione della concentrazione del liquido ambiente, gli sbalzi di temperatura del sistema radicale, non sortirono alcun effetto: le foglie immuni non furono mai attaccate.

In conclusione, le foglie di quercia completamente sviluppate sono resistenti all'oidio: le foglie in accrescimento sono attaccate: quanto più rapido è l'accrescimento, tanto minore è la resistenza. Ciò spiega perchè i ributti delle querce potate, i polloni basali ed i succhioni siano più attaccati.

Foglie giovani, cioè in accrescimento, mantenute in atmosfera molto umida in modo che la turgescenza sia massima e non subisca oscillazioni, non sono attaccate, sebbene i conidii dell'oidio germinino benissimo sopra la foglia in tali condizioni.

L'elevata temperatura dell'ambiente, determinando indirettamente la perdita della turgescenza, è un'importante condizione per l'attacco.

La concentrazione del liquido nutriente influisce indirettamente sopra la recettività della foglia, perchè tanto in acqua pura come in soluzioni concentrate l'accrescimento si arresta e la foglia diventa immune.

Foglie totalmente eziolate non sono attaccate; quelle parzialmente eziolate sono diversamente attaccate: più fortemente quelle allevate in luce rossa. I raggi solari diretti ostacolano l'attacco. L'alimentazione minerale non sembra avere diretta influenza sopra la recettività.

Tentativi di rendere recettiva la foglia immune facendo variare la sua turgescenza, non sono riusciti.

<sup>(1)</sup> Salmon (*Cult. exp. with an Oidium on «Evonymus japonicus»*, ann. Myc III, 1905, pp. 1-5) ha indotto l'oidio ad attaccare foglie adulte, normalmente resistenti, mediante una leggera narcosi con etere, cloroformio ed alcool.



Patologia vegetale. — *Sul significato patologico dei cordoni endocellulari nei tessuti della vite.* — Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI <sup>(1)</sup>.

In una breve Nota <sup>(2)</sup> pubblicata nell'ultimo numero di questi Rendiconti, sono menzionati alcuni fatti, già da me estesamente illustrati, e riguardanti la presenza, nei tessuti della vite, di particolari cordoni endocellulari. Per quanto le ricerche, delle quali tratta la Nota citata, sieno state eseguite con un criterio assai diverso da quello che una più larga e più profonda conoscenza dell'argomento avrebbe potuto suggerire, pure il semplice accertamento dei fatti esposti non è in contradizione con quanto sino ad oggi ho trovato e pubblicato sulla presenza e sulla causa della formazione dei cordoni endocellulari; ciò che apertamente contrasta con le mie affermazioni, sono l'interpretazione che si è voluta dare ai risultati di osservazioni superficiali e le conclusioni che troppo affrettatamente se ne sono volute dedurre.

L'arricciamento della vite costituisce oggi una questione così importante dal punto di vista scientifico, e di così vitale interesse per la viticoltura pratica, che nessuno vorrà negare l'utilità dell'estendersi della discussione sulle ricerche che si fanno intorno a questa malattia: è anzi questo uno dei mezzi per stabilire la verità dei fatti; e l'utilità di un'ampia e critica discussione io riconosco anche quando si tratti di rispondere ad obiezioni, che, pur essendo le meno degne di esser discusse, offrono non pertanto il destro per porre maggiormente in chiaro alcuni punti fondamentali che non sono stati compresi o che non hanno richiamato abbastanza l'attenzione degli studiosi della questione.

1°) *La formazione dei cordoni precede sempre di uno o più anni le caratteristiche manifestazioni esterne dell'arricciamento.* — Questo fatto si osserva bene nelle marze sane innestate su soggetti ammalati <sup>(3)</sup>. Nel caso di viti franche di piede e che si ammalano lentamente sul posto, esiste uno stadio, per dir così, d'incubazione della malattia, in cui le piante, almeno in apparenza, sembrano sane, ma nei tessuti dei tralci e del fusto già si presentano i cordoni endocellulari. L'accorciamento degl'internodi, la deformazione delle foglie rappresentano uno stadio secondario e che si manifesta spesso

(1) Pervenuta all'Accademia il 24 luglio 1913.

(2) E. Mameli, *Sulla presenza dei cordoni endocellulari nelle viti sane e in quelle affette da « roncet »*. Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. XXII, fasc. 12°, pag. 879.

(3) Cfr. i casi citati nel mio lavoro: *Studi sulle cause dei deperimenti della vite in Sicilia*. Roma, G. Bertero, 1912, cap. III.

bruscamente. La formazione dei cordoni non è una conseguenza di un indebolimento vegetativo (<sup>1</sup>): tutt'altro; la ragione per cui le viti che sono affette da altre malattie, diverse dall'arricciamento, non presentano queste formazioni, deriva appunto dal loro deficiente vigore di vegetazione (<sup>2</sup>). Nei vivai della Sicilia è facile di trovare piante madri vegetanti in modo normale e, non pertanto con numerosi cordoni endocellulari. L'unico carattere esterno che può farle distinguere dalle piante veramente sane è un leggero ritardo nella schiusa delle gemme e un più marcato sviluppo di femminelle. Uno dei mezzi per rivelare questo stato patologico latente è quello di innestare queste piante con marze sane di vinifera; o, meglio, di moltiplicarle per talee. L'arricciamento si manifesta allora al primo o secondo anno, con grande evidenza, in quelle talee che avranno attecchito, e nelle marze se si sarà fatto l'innesto.

2°) *Una vite che presenta cordoni endocellulari nei tralci dell'annata non è in tutti i casi una pianta necessariamente destinata al rachitismo cronico, inguaribile (arricciamento tipico, court-noné, roncet).* — A questo riguardo ho mostrato, nei miei lavori precedenti, che viti sanissime, colpite da freddi primaverili, possono presentare, insieme o non coll'accorciamento degli internodi e con la perforazione delle foglie, la formazione di cordoni endocellulari nei tralci dell'annata, senza che ciò costituisca una causa di malattia per tutta la pianta.

Se si tratta di viti a frutto, il danno prodotto dall'abbassamento di temperatura sarà limitato, in ogni caso, a quel solo periodo vegetativo; e se l'anno seguente altri freddi tardivi non verranno a colpire i nuovi germogli, questi daranno origine a tralci normali. È il caso già illustrato dal Ravaz (<sup>3</sup>) per quanto riguarda l'accorciamento degl'internodi, e da me per ciò che riguarda la formazione dei cordoni (<sup>4</sup>). Ho già detto ripetute volte che un simile caso può essere paragonato, a quello di una marza ammalata innestata su di un soggetto sano; essa finirà per guarire, e anche la formazione dei cordoni cesserà del tutto. Ma se, in luogo di viti a frutto, si tratta di piante madri di

(<sup>1</sup>) Su questo fatto fondamentale mi permetto di richiamare l'attenzione della dott.<sup>ssa</sup> Mameli, tutto il lavoro della quale è impregnato sull'equivoco di avermi attribuito il concetto che i cordoni endocellulari si formino solo nelle viti che già presentano le deformazioni e il rachitismo dell'arricciamento. Chiunque abbia letto i miei lavori è in grado di conoscere le mie idee su tale argomento.

(<sup>2</sup>) La ragione di ciò è da cercarsi in questo fatto: che la formazione dei cordoni dipende dal grado elevato di attività fisiologica delle cellule cambiali al momento dell'azione del freddo. Preseindendo dall'influenza più o meno diretta del nucleo, i materiali fondamentali per un simile processo sono costituiti da emicellulose e da enzimi coagulanti (citocoagulasi). Colgo l'occasione per far pure notare che è lo stato di debolezza vegetativa ciò che determina spesso una minore formazione di cordoni nei tralci delle piante molto rachitiche, in confronto di quelle che sono ancora all'inizio della malattia.

(<sup>3</sup>) Cfr. *Progrès agr. et viticole*, 1911, pag. 9.

(<sup>4</sup>) Cfr. la mia Memoria già citata, pp. 52, 58, 59, 60, 153, 171.

vivaio per la produzione del legno, gli effetti dei freddi tardivi sul tralcio dell'annata, anche se questo mostri uno sviluppo normale, più non sono trascurabili. Quando, infatti, di simili tralci si fanno talee, e queste si pongano a dimora o nel barbatellaio, si nota una bassa percentuale di attecchimento. I germogli che si erano sviluppati a spese dell'acqua e dei materiali di riserva contenuti negl' internodii, ben presto disseccano per la non avvenuta formazione di radici. Il cambio perde completamente o quasi la sua attività rizogena. Quando l'attecchimento avviene normalmente, nelle radici a struttura secondaria si ritrovano i cordoni endocellulari: ed è in concomitanza a questo fatto che su le giovani barbatelle, specialmente se innestate, si rivelano poi le manifestazioni e gli effetti dell'arricciamento. Le condizioni di terreno e di coltura, come l'andamento della stagione, possono ritardare più o meno il rivelarsi della malattia; ma l'accurata osservazione di centinaia di casi verificatisi nelle recenti ricostituzioni di vigneti mi autorizza a ritenere che ben difficilmente un tralcio contenente cellule cordonate possa dare origine a una pianta fisiologicamente equivalente a un'altra che di tali anomalie sia completamente sprovvista. *È quindi assolutamente arbitraria e senza alcuna base sperimentale l'affermazione che le viti presentanti cordoni endocellulari nei loro tessuti sieno piante sane; si deve ammettere per lo meno uno stato patologico latente negli organi nei quali simili anomalie citologiche si sono originate.*

Raatz, che pure non ha fatto alcuna esperienza in proposito, ma che profondamente ha studiato queste bizzarre formazioni nelle conifere, ha riconosciuto la loro natura patologica <sup>(1)</sup>.

Se fino ad ora era nettamente dimostrato che le talee con cellule cordonate danno origine a piante anormali, rimaneva sempre in dubbio se la presenza dei cordoni endocellulari rappresentasse un fenomeno fortuitamente concomitante di quel *quid* ancora indeterminato che origina l'arricciamento. Mi sono quindi preoccupato di stabilire sperimentalmente qual grado di patogenità potevasi attribuire a quella perturbazione fisiologica che le cellule del cambio subiscono quando, sotto l'influenza del freddo, danno origine ai cordoni endocellulari.

Nel febbraio di quest'anno ho tagliato alla loro base i tralci di quelle viti (negro-amaro) che mi avevano servito l'anno scorso per la riproduzione sperimentale dei cordoni endocellulari. Come ho già riferito altrove, le due viti hanno la stessa età e sono coltivate nelle identiche condizioni. I tralci in questione furono piantati in vasi da fiori, con tutte le cure che comune-

<sup>(1)</sup> Sarebbe senza dubbio interessante stabilire se nei rami delle Conifere la esigua o nulla attività rizogena del cambio sia determinata dalla perturbazione che questo tessuto subisce nella formazione dei cordoni endocellulari.

mente si usano per ottenere un più sicuro attecchimento. La fotografia qui unita riproduce il risultato ottenuto. In aprile il germogliamento avvenne con un po' di ritardo nei tralci che erano stati sottoposti agli abbassamenti di temperatura e che presentano cordoni endocellulari (nn. 1, 2 e 3) <sup>(1)</sup> in confronto di quelli della pianta controllo (4, 5 e 6). Ben presto nei tralci 1, 2 e 3 i germogli disseccarono per la non avvenuta emissione di radici, mentre queste ultime si formarono regolarmente nelle talee 4, 5 e 6 e i germogli continuarono il loro accrescimento.

Solo la talea n. 1, a metà di luglio, mostrava lo sviluppo stentato di un germoglio a foglie deformate.



(Fotografia eseguita il 28 giugno 1913).

Il risultato di questa esperienza dimostra esaurientemente che la perturbazione fisiologica, prodotta dal freddo sulle cellule cambiali in attività, ha un effetto durevole, e che, almeno in alcuni casi, può determinare la perdita o la diminuzione della facoltà rizogena <sup>(2)</sup>. Tutto questo non dimostra ancora se e quale rapporto genetico esista tra formazione di cordoni endocellulari e arricciamento, le esperienze relative a una tale questione sono ancora in corso, ed occorrerà attendere il loro risultato per venire a una conclusione definitiva in proposito. Resta però dimostrato che *i tralci col cambio a cellule cordonate non sono tralci sani*. Io quindi torno ancora a insistere perchè nella ricostituzione dei nuovi vigneti si scarti per quanto è possibile il legno che presenta cordoni endocellulari.

<sup>(1)</sup> Il n. 2 è un tralcio con falsa dicotomia (*Gabler* o *Gabelwuchs* dei tedeschi).

<sup>(2)</sup> Non sempre in natura, come è avvenuto nell'esperienza sopra citata, si accerta un'assoluta mancanza di attecchimento delle talee col cambio a cellule cordonate; ciò dipende o dall'essere le talee costituite dalla porzione superiore del tralcio (che è la meno danneggiata dal freddo, perchè l'ultima formata) oppure perchè la perturbazione è di una gravità minore, a seconda anche di un grado specifico di sensibilità, variabile da vitigno a vitigno.



Le viti esaminate nel Laboratorio crittogamico di Pavia sono state dunque a torto ritenute completamente sane. I ripetuti abbassamenti di temperatura che si sono verificati quest'anno durante tutta la primavera, hanno reso comunissimo il caso di tralci a cellule cordonate, anche se si tratta di tralci che si sono sviluppati dalla parte bassa del ceppo. Si comprende che non è da sola la posizione del tralcio sulla pianta che può determinare una resistenza maggiore o minore a simili effetti del freddo: ma piuttosto è il coincidere di un determinato stadio di sviluppo dell'organo col momento in cui avviene l'abbassamento di temperatura. È dunque ancora per errore che si è voluto trovare in contraddizione con le mie affermazioni il fatto di aver riscontrato tralci bassi con cordoni endocellulari in piante apparentemente rigogliose. Quando io parlo della parte bassa della pianta, intendo sempre la base del fusto e le radici più grosse, come anche i polloni che si sviluppano in estate, nei quali la formazione dei cordoni rappresenta necessariamente un fatto derivato dalla antecedente presenza di queste anomalie nel cambio del fusto.

Dopo tutto quanto io ho pubblicato, una diagnosi dell'arricciamento basata sulla ricerca dei cordoni endocellulari non può essere formulata che dopo aver esaminato il tessuto legnoso della base del fusto ricercando i cordoni stessi nei diversi anelli annuali. Nello studio eseguito nel Laboratorio crittogamico di Pavia è stata dimenticata una simile avvertenza. Così anche sembra che si sia ritenuto indifferente il constatare la presenza dei cordoni nel midollo, nell'epidermide<sup>(1)</sup>, nel legno, nel libro. Ora, dovrebbe esser noto, da quanto io ho pubblicato, che simili anomalie citologiche nei tessuti definitivi di origine primaria hanno un significato patologico assai meno importante di quello che esse presentano quando si formano nel cambio. Giacchè è solo questo tessuto che determina la gravità, e la trasmissibilità, per via vegetativa, della perturbazione fisiologica prodotta dal freddo.

Mi resta infine da confutare un'ultima obiezione. In alcuni internodi superiori di un tralcio sono stati trovati numerosi cordoni endocellulari; questo fatto, si dice, starebbe in aperta contraddizione con la mia affermazione che solo nelle piante ammalate da molto tempo queste anomalie si possono trovare negl'internodi superiori. Oggi, dopo aver compiuto tante altre numerose osservazioni, non posso che confermare quanto ho già pubblicato. Chiunque potrà facilmente persuadersi che il cambio degli internodi superiori, apicali, ben raramente dà origine a cordoni endocellulari<sup>(2)</sup>; e ciò per una

(<sup>1</sup>) Il risultato negativo delle ricerche eseguite a Pavia sull'epidermide di viti ammalate d'arricciamento non può essere attribuito che a un difetto d'osservazione, giacchè *mai* ho constatato, su centinaia di viti affette dalla malattia, la mancanza di cordoni epidermici.

(<sup>2</sup>) Nella Nota della dott.<sup>ssa</sup> Mameli, veramente, non è detto che i cordoni fossero nel cambio. Circa l'eventuale loro presenza nel midollo, si veda più sopra.



ragione assai ovvia: l'accrescimento della porzione terminale del tralcio avviene generalmente quando già il periodo in cui sono possibili degli abbassamenti di temperatura è passato; e solo quando tali raffreddamenti si verificano molto tardi, sarà possibile che il cambio degli ultimi internodi dia origine a cordoni. Si tratta però di un caso eccezionale e che cessa naturalmente di avere un valore diagnostico per giudicare della gravità dell'arricciamento. Ben diverso è il caso a cui io mi riferivo nei miei lavori precedenti, quando cioè si tratta di tralci derivati da ceppi nei quali la formazione dei cordoni data da diversi anni. In simili tralci i contorni endocellulari si possono formare anche negli ultimi internodi, *indipendentemente dall'influenza diretta del freddo*. Si comprende quindi che la presenza dei cordoni nella porzione apicale ha un suo significato patologico che è subordinato alla localizzazione dei cordoni negli anelli legnosi del fusto.

In conclusione, i risultati delle nuove ricerche eseguite nell'Istituto di Pavia non contraddicono minimamente le mie affermazioni. L'interpretazione errata che se ne è voluta dare, e che deriva certamente in gran parte da un'insufficiente preparazione in chi si accinse alle ricerche, non corrisponde alla realtà dei fatti. È evidente che la deviazione che l'attività fisiologica delle cellule cambiali subisce sotto l'azione del freddo e che, nel caso in discussione, si esplica con la formazione dei cordoni endocellulari, rappresenta uno dei più interessanti problemi di fisiopatologia vegetale.

Numerosi casi teratologici di variazione gemmare, fra i quali forse dovremo pure collocare l'arricciamento della vite, sono collegati probabilmente ai fatti dei quali da parecchio tempo mi occupo. È dunque, a parer mio, un voler considerare troppo leggermente uno dei più importanti problemi di patologia, il ritenere sufficiente l'esame superficiale di alcuni campioni per formulare conclusioni che tendono ad oscurare, anziché chiarire, una questione così interessante.

E. M.

---



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia durante le ferie del 1913.*

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo).

**Matematica.** — *Sulle funzioni che ammettono una formula d'addizione del tipo  $f(x+y) = \sum_1^n X_i(x) Y_i(y)$ . Nota del Socio TULLIO LEVI-CIVITA (<sup>1</sup>).*

1. L'esponenziale  $e^{\omega x}$  ( $\omega$  costante arbitraria), le funzioni trigonometriche  $\cos \omega x$ ,  $\sin \omega x$ , i polinomi  $P(x)$  offrono altrettanti esempi di funzioni  $f(x)$ , che verificano un teorema di addizione della forma

$$(1) \quad f(x+y) = \sum_1^n X_i(x) Y_i(y).$$

Basta manifestamente assumere

$$n = 1, \quad X_1 = e^{\omega x}, \quad Y_1 = e^{\omega y}$$

per l'esponenziale;

$$n = 2, \quad X_1 = \cos \omega x, \quad Y_1 = \cos \omega y, \quad X_2 = \sin \omega x, \quad Y_2 = -\sin \omega y$$

per  $\cos \omega x$ ;

$n = \text{grado di } P(x) \text{ aumentato di una unità...; ecc.}$

In generale, però, una funzione  $f(x)$  (uniforme e regolare in un certo campo, al quale intendiamo riferirci) non soddisfa ad alcuna equazione funzionale (1), in cui  $n$  rappresenti un intero finito. Si può soltanto (e in infiniti modi, per es. mercè la serie di Taylor) farla rientrare nel caso limite  $n = \infty$ . Ritenuta la circostanza essenziale che il secondo membro della (1)

(<sup>1</sup>) Pervenuta all'Accademia il 28 agosto 1913.

consti di un numero finito di termini, vien fatto naturalmente di domandarsi: Quali sono *tutte* le funzioni uniformi  $f(x)$  per cui vale un teorema di addizione (1)? La risposta è che le somme di un numero finito di termini del tipo  $P(x)e^{\omega x}$  (le  $P$  designando polinomî, e le  $\omega$  costanti reali o complesse) esauriscono tutti i casi possibili: conclusione puramente negativa, in quanto non collega alla (1) alcuna nuova trascendente, annoverabile tuttavia fra le proprietà caratteristiche. Mi permetto pertanto di farne oggetto di brevissima comunicazione.

2. Cominciamo coll'osservare che le funzioni  $X_i(x)$  (e analogamente le  $Y_i$ ) si possono supporre linearmente indipendenti. Infatti, qualora alcune tra esse fossero combinazioni lineari delle rimanenti, si potrebbero sostituire con queste combinazioni. Il secondo membro della (1) manterrebbe allora la stessa forma, salvo un più piccolo valore di  $n$ .

Ritenteremo, in conformità, che siano diversi da zero i due wronskiani:

$$A = \begin{vmatrix} X_1 & X_2 & . & . & . & X_n \\ X'_1 & X'_2 & . & . & . & X'_n \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ X_1^{(n-1)} & X_2^{(n-1)} & . & . & . & X_n^{(n-1)} \end{vmatrix}$$

delle  $X$ , e  $B$  delle  $Y$ .

3. *Conseguenze della (1). Condizione necessaria per la funzione f.* — Deriviamo la (1) una prima volta rispetto ad  $x$ , una seconda rispetto ad  $y$ . Dall'eguaglianza dei primi membri segue

$$(2) \quad \sum_i^n X'_i Y_i = \sum_i^n X_i Y'_i.$$

Derivando successivamente, rispetto ad  $y$ ,  $n-1$  volte, e formando sistema colla (2), si hanno  $n$  equazioni lineari nelle  $X'$ , risolubili rispetto alle  $X'$  stesse, in forza di  $B \neq 0$ . Le espressioni risolte sono del tipo

$$X'_i = \sum_j^n \eta_{ij} X_j \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

le  $\eta$  designando funzioni della  $y$ .

Dacchè la (1) e, con essa, le derivate e loro combinazioni, devono sussistere per valori qualsivogliano di  $x, y$  (appartenenti ad un certo campo), potremo in particolare attribuire ad  $y$ , nelle espressioni testè ricavate per le  $X'_i$ , un valore fisso  $y_0$  (del campo). I coefficienti  $\eta_{ij}(y_0)$  divengono, così, altrettante costanti  $a_{ij}$ , sicchè intanto le  $X_i$  sono necessariamente soluzioni di un sistema

$$(3) \quad X'_i = \sum_j^n a_{ij} X_j \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

lineare, a coefficienti costanti.

Notiamo, per incidenza, che analoga proprietà spetta alle  $Y_i$ . Ove si designino con  $b_{ij}$  i coefficienti del corrispondente sistema, si trae dalla (2) [attesa l'indipendenza così delle  $X_i(x)$ , come delle  $Y_i(y)$ ]  $b_{ij} = a_{ji}$  ( $i, j = 1, 2, \dots, n$ ). Le  $Y_i$  sono quindi soluzioni del sistema aggiunto a (3).

Ma il risultato relativo alle  $X_i$  basta da solo allo scopo essenziale di caratterizzare le funzioni  $f$  cui compete un teorema di addizione della forma (1). La (1) stessa implica infatti (ponendovi, come sopra,  $y = y_0$ ) che  $f$  sia combinazione lineare a coefficienti costanti di  $X_1, X_2, \dots, X_n$ . Lo stesso può dirsi, in virtù delle (3), delle derivate successive di  $f$  rapporto ad  $x$ :  $f', f'', \dots, f^{(n)}$ . L'eliminazione delle  $X$  dà luogo ad una equazione in  $f$ , lineare, omogenea, a coefficienti costanti (d'ordine, al più, eguale ad  $n$ ). Questa è dunque condizione necessaria.

4. Ma è anche sufficiente. Infatti, ogni integrale  $f(x)$  d'una tale equazione è somma di un numero finito di termini del tipo  $P(x)e^{\omega x}$  ( $P$  polinomio in  $x$ ,  $\omega$  costante).

$f(x+y)$  è quindi esprimibile sotto la forma (1),

c. d. d.

**Chimica fisica. — Viscosità e tensione superficiale di sospensioni e soluzioni di proteine muscolari, sotto l'influenza di acidi e di alcali** (<sup>1</sup>). Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e del dott. E. D'AGOSTINO (<sup>2</sup>).

Le sospensioni, su cui abbiamo sperimentato, sono del materiale granulare (miosina), che si ottiene dal succo muscolare nel modo descritto da Bottazzi e Quagliariello (<sup>3</sup>). Questo materiale, agitato fortemente in acqua in presenza di palline di porcellana entro un apparecchio d'agitazione automatica, forma poi una sospensione sufficientemente stabile, specialmente se la si libera dei granuli più grossi per sedimentazione o per filtrazione attraverso lana di vetro o amianto in fili sottili.

Servendoci di viscosimetri e stalagmometri a capillare convenientemente ampio, abbiamo potuto fare molte determinazioni di tempo di deflusso e di numero di gocce delle dette sospensioni, sia pure che dopo avere aggiunto quantità note di acidi (cloridrico e lattico) e di alcali (KOH). La ragione per cui abbiamo scelto il detto materiale, è questa. Esso risulta di un colloide insolubile in acqua, ma che in presenza di acidi e di alcali, prima s'imbeve, oltre il grado d'imbibizione che già presenta, e poi mano mano si scioglie, tanto più quanto più concentrata è la soluzione acida

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisiologia di Napoli.

(<sup>2</sup>) Pervenuta all'Accademia il 23 agosto 1913.

(<sup>3</sup>) Questi Rendiconti (serie 5<sup>a</sup>), vol. 22, pag. 52 (1913).



o alcalina. Durante l'azione dell'acido cloridrico e, più evidentemente, della KOH, successivamente i granuli sospesi si rigonfiano, il liquido soprastante al materiale granulare, dopo sedimentazione, da limpido che era, diventa sempre più opalescente, e lo strato di sedimento sempre più alto, mentre la soluzione diventa sempre più vischiosa, finchè, a certe concentrazioni del colloide e dell'alcali, essa si trasforma in una massa gelatinosa spessa e opaca. Noi possiamo, quindi, servendoci di questa miosina granulare, seguire le modificazioni di viscosità e di tensione superficiale che la sospensione in acqua pura subisce mentre che, sotto l'influenza degli acidi e degli alcali, il colloide, man mano imbevendosi e salificandosi (formazione di miosinato di potassio o di cloruro di miosina), passa allo stato di soluzione. Esperimenti simili di tensione superficiale uno di noi ha già fatto sulla sieroglobulina (<sup>1</sup>), che è pure un colloide insolubile in acqua; ma questi, di cui riferiamo i risultati, sono almeno altrettanto interessanti, specialmente per la natura e provenienza della proteina.

Come si vede nella tabella I, i sei esperimenti furono fatti con concentrazioni crescenti di KOH da 0,010 a 0,060 moli per litro, e durarono da un minimo di 70 a un massimo di 234 ore. Così grande durata degli esperimenti è necessaria per raggiungere il massimo di viscosità e oltrepassarlo, cioè osservare diminuzione della viscosità dopo l'aumento fino al massimo, perchè il processo di imbibizione e di soluzione della miosina, alla temperatura dell'ambiente di circa 20° C. e alle dette concentrazioni della KOH, è relativamente lento. Avendo usato sempre lo stesso viscosimetro, e gli esperimenti essendo stati fatti a temperatura costante, i valori del tempo di deflusso misurato possono considerarsi come esprimenti le variazioni di viscosità del liquido in ciascun caso.

Il risultato è lo stesso, in ogni esperimento: *aumento notevole della viscosità col tempo*, aumento che raggiunge valori altissimi quando la concentrazione della soluzione di KOH e la quantità di miosina sospesa sono assai grandi. Ma un altro fatto risulta evidente dagli esperimenti prolungati per molte ore (per es., dagli esperimenti *c*, *d*, *e*, ed *f*): *la viscosità, raggiunto un massimo, torna a diminuire*.

(<sup>1</sup>) Fil. Bottazzi, Rend. (serie 5<sup>a</sup>), vol. 21, pag. 221 (1912).

1. — *Variations de la viscosité de suspensions de miosina granulaire nel tempo, dopo aver agguistato quantità determinate crescenti di KOH.*

TABELLA I.

(Tempo di deflusso dell'acqua per il viscosimetro = 39").

| (a)                                             |                             |  | (b)                                       |                             |  | (c)                                       |                             |  | (d)                                       |                             |  | (e)                                       |                             |  | (f)                                       |                             |  |
|-------------------------------------------------|-----------------------------|--|-------------------------------------------|-----------------------------|--|-------------------------------------------|-----------------------------|--|-------------------------------------------|-----------------------------|--|-------------------------------------------|-----------------------------|--|-------------------------------------------|-----------------------------|--|
| 0,010 mol. KOH per l.                           |                             |  | 0,012 mol. KOH per l.                     |                             |  | 0,0134 mol. KOH per l.                    |                             |  | 0,016 mol. KOH per l.                     |                             |  | 0,020 mol. KOH per l.                     |                             |  | 0,060 mol. KOH per l.                     |                             |  |
| Tempo decorso dalla preparaz. della sospensione | Tempo di deflusso osservato |  | Tempo decorso dalla preparaz. sospensione | Tempo di deflusso osservato |  | Tempo decorso dalla preparaz. sospensione | Tempo di deflusso osservato |  | Tempo decorso dalla preparaz. sospensione | Tempo di deflusso osservato |  | Tempo decorso dalla preparaz. sospensione | Tempo di deflusso osservato |  | Tempo decorso dalla preparaz. sospensione | Tempo di deflusso osservato |  |
| 3'30"                                           | 53,4"                       |  | 1' 0"                                     | 51,0"                       |  | 2' 0"                                     | 67"                         |  | 1'45"                                     | 1' 5,4"                     |  | 1'15"                                     | 2'58,8"                     |  | 1'45"                                     | 2'38,1"                     |  |
|                                                 |                             |  | 9 0                                       | 1'29                        |  | 9 0                                       | 1'29                        |  | 3 50                                      | 1 15,4                      |  | 5 30                                      | 19 0                        |  |                                           |                             |  |
| 5 30                                            | 53,6                        |  | 11 30                                     | 1 35,8                      |  | 11 30                                     | 1 35,8                      |  | 5 55                                      | 1 24,3                      |  | 29 0                                      | 1 40                        |  | 5 10                                      | 3 47,2                      |  |
|                                                 |                             |  | 14 0                                      | 1 43,2                      |  | 14 0                                      | 1 43,2                      |  | 10 40                                     | 1 44,9                      |  | 2 21                                      | 1 24                        |  |                                           |                             |  |
| 7                                               | 53,2                        |  | 16 30                                     | 1 52,5                      |  | 16 30                                     | 1 52,5                      |  | 13 50                                     | 2 1,7                       |  | 3 51                                      | 47 23                       |  | 9 45                                      | 4 48,4                      |  |
|                                                 |                             |  | 19 45                                     | 2 0,7                       |  | 19 45                                     | 2 0,7                       |  | 16 55                                     | 2 17,8                      |  | 4 45 30                                   | 37 27,3                     |  |                                           |                             |  |
| 8 30                                            | 53,8                        |  | 23 0                                      | 2 11                        |  | 23 0                                      | 2 11                        |  | 20 25                                     | 2 37                        |  | 5 26                                      | 31 22,4                     |  | 15 35                                     | 5 44,6                      |  |
|                                                 |                             |  | 26 15                                     | 2 22,7                      |  | 26 15                                     | 2 22,7                      |  | 24 3                                      | 2 58,8                      |  | 5 28                                      | 26 44                       |  |                                           |                             |  |
| 29 30                                           | 56,2                        |  | 30 0                                      | 2 33,6                      |  | 30 0                                      | 2 33,6                      |  | 30 28                                     | 3 38,7                      |  | 6 39                                      | 25 46,6                     |  | 22 0                                      | 6 26,6                      |  |
|                                                 |                             |  | 34 0                                      | 2 50,6                      |  | 34 0                                      | 2 50,6                      |  | 35 30                                     | 4 13,5                      |  | 24 38                                     | 8 40,2                      |  |                                           |                             |  |
| 31                                              | 56,3                        |  | 38 15                                     | 3 1                         |  | 38 15                                     | 3 1                         |  | 40 45                                     | 4 51,5                      |  | 24 49 30                                  | 8 25,1                      |  | 30 0                                      | 7 0,2                       |  |
|                                                 |                             |  | 42 30                                     | 3 12,1                      |  | 42 30                                     | 3 12,1                      |  | 46 13                                     | 5 29,8                      |  | 25 1/2                                    | 7 57                        |  |                                           |                             |  |
| 35                                              | 56,3                        |  | 47 0                                      | 3 26,7                      |  | 47 0                                      | 3 26,7                      |  | 52 45                                     | 6 11,6                      |  | 28 31 30                                  | 5 4,8                       |  | 37 30                                     | 7 17                        |  |
|                                                 |                             |  | 51 30                                     | 3 45,2                      |  | 51 30                                     | 3 45,2                      |  | 59 50                                     | 6 41,3                      |  | 28 39 30                                  | 4 47,8                      |  |                                           |                             |  |
| 1 <sup>a</sup> 15                               | 59,4                        |  | 57 0                                      | 4 0,9                       |  | 57 0                                      | 4 0,9                       |  | 1 10 15                                   | 7 56                        |  | 29 26                                     | 4 31,7                      |  | 45 15                                     | 7 22,1                      |  |
|                                                 |                             |  | 1 <sup>a</sup> 230                        | 4 19,8                      |  | 1 <sup>a</sup> 230                        | 4 19,8                      |  | 1 20                                      | 9 7,7                       |  | 30 46                                     | 3 57,6                      |  |                                           |                             |  |
| 1 55                                            | 1' 1,1                      |  | 1 8 15                                    | 4 31,6                      |  | 1 8 15                                    | 4 31,6                      |  | 1 30                                      | 10 44,8                     |  | 47 11                                     | 3 6,9                       |  | 67 <sup>a</sup> 45                        | 1 19,5                      |  |
|                                                 |                             |  | 1 14 0                                    | 4 51,9                      |  | 1 14 0                                    | 4 51,9                      |  | 1 42 30                                   | 12 42,6                     |  | 48 16                                     | 2 52,9                      |  |                                           |                             |  |
| 3 7                                             | 1 2,4                       |  | 1 19 30                                   | 4 57,8                      |  | 1 19 30                                   | 4 57,8                      |  | 2 16 45                                   | 16 45                       |  | 49 8                                      | 2 46,8                      |  | 69 45                                     | 1 19,4                      |  |
|                                                 |                             |  | 1 25 30                                   | 5 17                        |  | 1 25 30                                   | 5 17                        |  | 2 35                                      | 19 0                        |  | 74 38                                     | 2 5,1                       |  |                                           |                             |  |
| 3 56                                            | 1 2,0                       |  | 1 32 0                                    | 5 28,2                      |  | 1 32 0                                    | 5 28,2                      |  | 2 55                                      | 22 45                       |  |                                           |                             |  | 89 15                                     | 1 18,3                      |  |
|                                                 |                             |  | 1 39 15                                   | 5 43,1                      |  | 1 39 15                                   | 5 43,1                      |  | 73 54                                     | 19 44                       |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
| 7 0 53                                          | 1 12,5                      |  | 1 46 30                                   | 5 56,2                      |  | 1 46 30                                   | 5 56,2                      |  | 76 9                                      | 19 16,6                     |  |                                           |                             |  | 138 45                                    | 1 6,9                       |  |
|                                                 |                             |  | 1 58 0                                    | 6 13,9                      |  | 1 58 0                                    | 6 13,9                      |  | 91 31                                     | 11 8                        |  |                                           |                             |  | 145 40                                    | 1 3,3                       |  |
| 73 14                                           | 1 12,5                      |  | 2 13 0                                    | 6 27,1                      |  | 2 13 0                                    | 6 27,1                      |  | 141 10                                    | 3 25,5                      |  |                                           |                             |  | 160 15                                    | 1 4,2                       |  |
|                                                 |                             |  | 2 20 30                                   | 6 33,1                      |  | 2 20 30                                   | 6 33,1                      |  | 148 10                                    | 3 6,7                       |  |                                           |                             |  | 162 15                                    | 1 4,2                       |  |
|                                                 |                             |  | 20 7                                      | 9 11                        |  | 20 7                                      | 9 11                        |  | 162 50                                    | 2 58,7                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
|                                                 |                             |  | 20 23 30                                  | 8 35                        |  | 20 23 30                                  | 8 35                        |  | 164 50                                    | 3 4,9                       |  |                                           |                             |  | 234 38                                    | 5 6,4                       |  |
|                                                 |                             |  | 23 52 30                                  | 5 85,7                      |  | 23 52 30                                  | 5 85,7                      |  | 287 20                                    | 2 30,2                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
|                                                 |                             |  | 24 8                                      | 5 34,3                      |  | 24 8                                      | 5 34,3                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
|                                                 |                             |  | 24 50                                     | 5 18,3                      |  | 24 50                                     | 5 18,3                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
|                                                 |                             |  | 26 10                                     | 4 21,4                      |  | 26 10                                     | 4 21,4                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
|                                                 |                             |  | 42 36                                     | 3 36,8                      |  | 42 36                                     | 3 36,8                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
|                                                 |                             |  | 43 41                                     | 3 38,1                      |  | 43 41                                     | 3 38,1                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
|                                                 |                             |  | 43 53                                     | 3 33,4                      |  | 43 53                                     | 3 33,4                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
|                                                 |                             |  | 44 33                                     | 3 26,8                      |  | 44 33                                     | 3 26,8                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |
|                                                 |                             |  | 70 3                                      | 2 35,2                      |  | 70 3                                      | 2 35,2                      |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |                                           |                             |  |

2. — *Variazioni della viscosità di sospensioni di miosina granulare per aggiunte varie di acidi e di basi.*

TABELLA II.

(Tempo di deflusso dell'acqua = 39").

| Numero della sospensione | Moli aggiunte per litro di sospensione | Tempo di deflusso delle sospensioni, a cui è stato aggiunto KOH |                           | Tempo di deflusso delle sospensioni, a cui è stato aggiunto HCl |                           | Tempo di deflusso delle sospensioni, a cui è stato aggiunto acido lattico |                           |
|--------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
|                          |                                        | osservazione dopo 46 ore                                        | osservazione dopo 168 ore | osservazione dopo 46 ore                                        | osservazione dopo 168 ore | osservazione dopo 46 ore                                                  | osservazione dopo 168 ore |
| I . . . . .              | 0,00                                   | 40,8"                                                           | 40,9"                     | 43,4"                                                           | 48,8"                     | 43,0"                                                                     | 45,3"                     |
| II . . . . .             | 0,01                                   | 2'34,5                                                          | 1'36,5                    | 1' 1,1                                                          | 1'14,9                    | 46,9                                                                      | 49,9                      |
| III . . . . .            | 0,02                                   | 7 30,5                                                          | 3 15,1                    | 4 1,6                                                           | 8 3,8                     | 51,7                                                                      | 55,4                      |
| IV . . . . .             | 0,03                                   | 1 58,2                                                          | 1 27,8                    | 2 27,1                                                          | 3 1,9                     | 59,0                                                                      | 1' 9,8                    |
| V . . . . .              | 0,04                                   | 1 32,2                                                          | 1 12,5                    | 1 32,8                                                          | 1 45,9                    | 1' 8,9                                                                    | 1 36,8                    |
| VI . . . . .             | 0,05                                   | 1 23,8                                                          | 1 6,4                     | 1 14                                                            | 1 18,4                    | 1 25,6                                                                    | 3 56,2                    |
| VII . . . . .            | 0,06                                   | 1 13,8                                                          | 59,2                      | 1 7,1                                                           | 1 10,7                    | 1 45,8                                                                    | 6 41,6                    |

Nella tabella II sono raccolti i dati numerici ottenuti in vari esperimenti, nei quali le determinazioni di tempo di deflusso furono fatte dopo 46 e dopo 168 ore, variando la concentrazione della KOH, dell'acido cloridrico e dell'acido lattico da 0,01 a 0,06 moli per litro di sospensione. Coi dati ottenuti furono costruite le curve della fig. 1. Queste dimostrano che, *col-l'aumentare della concentrazione della KOH o dell' HCl, la viscosità prima raggiunge un massimo e poi diminuisce per tornare quasi ai valori iniziali.* Per l'acido lattico, però, abbiamo potuto tracciare solamente porzioni dei tratti ascendenti delle curve, senza raggiungere il massimo di viscosità con le concentrazioni adoperate e nei tempi sopra detti.

Non v'ha dubbio, dunque, che il rigonfiarsi dei granuli colloidali e il loro sciogliersi in parte, sotto l'influenza degli alcali e degli acidi, producono aumento della viscosità del liquido. Come era da aspettarsi, la KOH ha un potere notevolmente superiore a quello dell'acido cloridrico di aumen-

tare la viscosità e di determinare la successiva diminuzione di essa, a parità di durata dell'esperimento. Infatti, il massimo di viscosità raggiunto sotto l'azione dell'acido e quello raggiunto sotto l'azione della KOH hanno un valore poco differente: ma il primo è raggiunto in 168, e il secondo in sole 46 ore. Il potere dell'acido lattico, di aumentare la viscosità, risulta poi notevolmente minore di quello dell'acido cloridrico.

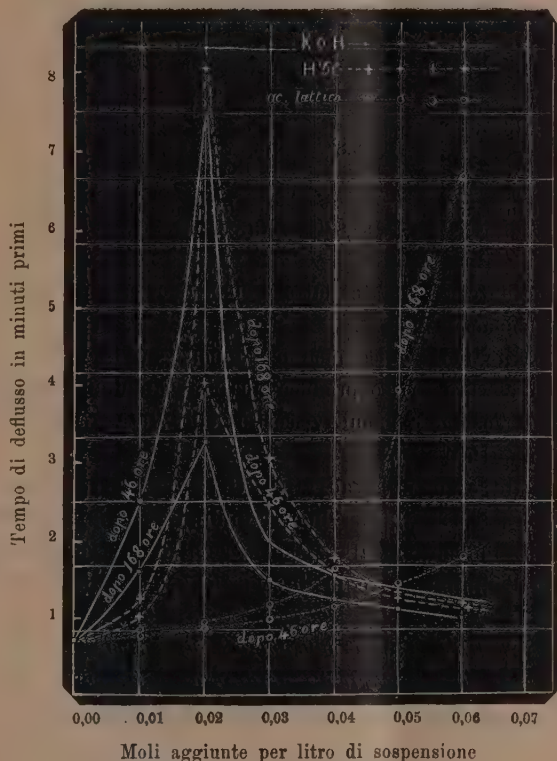


FIG. 1.

Per quanto riguarda la diminuzione della viscosità, crediamo che essa sia effetto della progressiva idrolisi che subisce la proteina coll'aumentare della concentrazione dell'acido o dell'alcali e col tempo, come negli esperimenti analoghi fatti da vari autori sopra soluzioni di sialalbumina e di altre proteine.

3. — *Variazioni della viscosità di sospensioni di miosina granulare, già aumentata per un'aggiunta di acido lattico, per un'aggiunta ulteriore di NaCl e NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.*

TABELLA III.

(Lo stesso viscosimetro).

|                                                                                                                 |       |                                                                                                                                                                       |               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Viscosità della sospensione originale . . . . .                                                                 | 40,0" | Viscosità della sospens. dopo l'aggiunta di 0,208 moli per litro di acido lattico (misura eseguita 18 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ore dopo la preparazione) . . . . . | 2'3,0"-2'0,3" |
| Viscosità della sospens. dopo aver aggiunto 0,0167 moli di NaCl per litro. . . . .                              | 39,8" | La stessa sospens. preced. dopo aggiunta di 0,0167 moli per litro NaCl . . . . .                                                                                      | 1'22,7"       |
| Viscosità della sospens. dopo aver aggiunto 0,0167 moli di NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> per litro . . . . . | 39,8" | La stessa sospens. preced. dopo aggiunta di 0,0167 moli per litro NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .                                                          | 1'22,6"       |

(Tutte le aggiunte sono state fatte rimanendo invariata la concentrazione della sospensione originale).

Mentre il fosfato monosodico modifica appena la viscosità della sospensione originale, il cloruro sodico produce una notevole diminuzione della viscosità di una sospensione, la cui viscosità era stata già aumentata per aggiunta di acido lattico.

Questo risultato è conforme ad altri ottenuti da varii autori su altre proteine. Infatti, i sali neutri generalmente diminuiscono la viscosità di soluzioni colloidali già aumentata dall'azione di acidi o di basi, verosimilmente perchè deprimono l'imbibizione e la dissociazione della proteina salificata.

4. — *Variazioni della tensione superficiale di sospensioni di miosina granulare per aggiunte varie di acidi e di basi. (La misura è stata eseguita 10 giorni dopo la preparazione delle sospensioni).*

TABELLA IV.

(Numero di gocce di acqua dallo stalagmometro = 38,9).

| Numero della sospensione | Moli aggiunte per litro di sospensione | Numero delle gocce delle sospensioni, a cui è stata aggiunta KOH | Numero delle gocce delle sospensioni, a cui è stato aggiunto HCl | Numero delle gocce delle sospensioni, a cui è stato aggiunto acido lattico |
|--------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| I. . . . .               | 0,0000                                 | 39,25                                                            | 39,45                                                            | 39,30                                                                      |
| II. . . . .              | 0,0083                                 | 45,20                                                            | 41,00                                                            | 40,05                                                                      |
| III. . . . .             | 0,0167                                 | 51,15                                                            | 48,55                                                            | 41,00                                                                      |
| IV. . . . .              | 0,0250                                 | 52,75                                                            | 48,25                                                            | 42,60                                                                      |
| V. . . . .               | 0,0333                                 | 54,25                                                            | 46,90                                                            | 44,55                                                                      |
| VI. . . . .              | 0,0416                                 | 56,90                                                            | 46,75                                                            | 47,20                                                                      |
| VII. . . . .             | 0,0500                                 | 58,55                                                            | 47,30                                                            | 49,15                                                                      |



Nella tabella IV sono raccolti i dati riguardanti la tensione superficiale (numero di gocce cadute sempre dallo stesso stalagmometro alla stessa temperatura dell'ambiente di circa 20° C.) della sospensione di miosina granulare, prima e dopo avere ad essa aggiunto KOH, HCl o acido lattico in concentrazione crescente da 0,0083 a 0,0500 moli per litro. Con quei dati abbiamo costruito le curve della fig. 2.

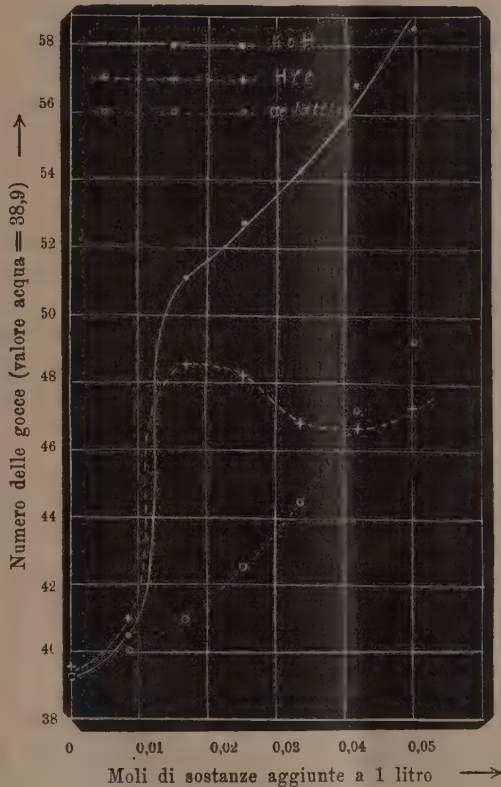


FIG. 2

Avendo già sopra accennato alle modificazioni che i granuli di miosina, insolubili in acqua, subiscono sotto l'influenza degli acidi e della KOH, crediamo di poter interpretare nel seguente modo i risultati ottenuti:

La sospensione di miosina ha, come in generale ogni sospensione acquosa, una tensione superficiale poco differente da quella dell'acqua. Ma, come la proteina si viene sciogliendo, essa abbassa la tensione superficiale del solvente. A parità di concentrazione dell'HCl e della KOH, l'effetto che

questa produce è assai maggiore di quello che produce l'acido, perchè maggiore è il suo potere solvente. L'abbassamento della tensione superficiale si inizia piuttosto lentamente, e decorre da prima presso che egualmente sotto l'influenza dell'acido cloridrico e della KOH, poi procede velocemente, e quindi subisce, alla concentrazione di 0,02 moli per litro, un nuovo rallentamento, assai più cospicuo per l'acido che non per la base.

A che cosa siano dovute le inflessioni delle due curve, però, è difficile dire. Un minimo di tensione superficiale non fu raggiunto per la KOH. Rimane, dunque, novamente dimostrato che *le sostanze proteiche in soluzione abbassano notevolmente la tensione superficiale dell'acqua.*

Per quanto riguarda l'influenza dell'acido lattico, abbiamo voluto indagare che potere ha esso stesso di modificare la tensione superficiale dell'acqua, potere che può essere del tutto trascurato per l'HCl e la KOH. La seguente tabella V dimostra che *l'acido lattico abbassa la tensione superficiale dell'acqua.* Se si considera, però, che le concentrazioni, alle quali fu fatto agire sulla miosina (0,01 - 0,05 moli per litro), stanno tutte al di sotto della minore concentrazione (0,11 moli per litro) indicata in questa tabella, si deve ammettere che l'abbassamento della tensione superficiale della sospensione sotto l'influenza dell'acido lattico è dovuto principalmente al dissolversi (lento) della proteina, come negli altri casi.

TABELLA V.

| Moli di acido lattico<br>per litro | Numero<br>delle gocce |
|------------------------------------|-----------------------|
| 0,00                               | 38,9                  |
| 0,11                               | 39,7                  |
| 0,21                               | 40,8                  |
| 0,39                               | 42,4                  |
| 0,78                               | 45,1                  |
| 0,98                               | 46,3                  |
| 1,30                               | 48,3                  |
| 1,56                               | 48,8                  |
| 1,95                               | 51,0                  |
| 2,60                               | 53,3                  |
| 3,90                               | 58,0                  |
| 7,80                               | 70,4                  |

5. Quando si filtra il succo muscolare, dopo aver provocato l'agglutinazione del materiale granulare in esso originariamente sospeso, si ottiene un filtrato gialletto limpidissimo che, per quanto riguarda la sua costituzione

colloidale, può considerarsi come una soluzione di mioproteina<sup>(1)</sup>. Abbiamo voluto determinare la tensione superficiale di questo filtrato, sia puro, sia dopo averlo diluito con un volume eguale di soluzioni variamente concentrate di HCl e di KOH. I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella VI.

TABELLA VI.

(Numero delle gocce per H<sub>2</sub>O = 38,9).

| Moli di HCl<br>aggiunte a 1 litro<br>di soluzione | Numero<br>delle<br>gocce | Moli di KOH<br>aggiunte a 1 litro<br>di soluzione                        | Numero<br>delle<br>gocce |
|---------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Soluz. limpida . . . . 0,00000                    | 47,6                     | Soluz. limpida . . . . 0,00000                                           | 48,1                     |
| " limpida . . . . . 0,00098                       | 47,7                     | " limpida . . . . . 0,00089                                              | 48,1                     |
| " un po' torbida. . . 0,00896                     | 50,0                     | " limpida . . . . . 0,00412                                              | 48,0                     |
| " torbida . . . . . 0,00785                       | 50,3                     | " limpida . . . . . 0,00834                                              | 47,9                     |
| " notevolm <sup>te</sup> torbida 0,0143           | 51,0                     | " limpida . . . . . 0,0143                                               | 48,0                     |
| " " torbida 0,0500                                | 53,1                     | Nella soluz. si è formato<br>un precip. <sup>to</sup> cristallino 0,0500 | 48,2                     |

Come si vede, la tensione superficiale del liquido è già notevolmente bassa, il che è dovuto così al fatto che il liquido contiene una proteina allo stato di perfetta soluzione, come anche al fatto che vi si trovano altre sostanze capaci di abbassare la tensione superficiale dell'acqua (acido lattico, ecc). La tensione superficiale non si modifica in modo degno di nota per l'aggiunta di KOH nella quantità variabile da 0,00089 a 0,0500 moli per litro; il liquido rimane sempre limpido. Per contro, non appena l'acido cloridrico raggiunge nel liquido la concentrazione di 0,00896 moli per litro, il liquido incomincia a intorbidarsi e la tensione superficiale di esso ad abbassarsi. Aumentando la concentrazione dell'acido fino a 0,0500 moli per litro, come più cospicuo diventa l'intorbidamento del liquido, così più s'abbassa la sua tensione superficiale. L'intorbidamento è dovuto a precipitazione della mioproteina, operata dall'acido. Se questo fosse stato aggiunto in quantità maggiore, la mioproteina precipitata si sarebbe di nuovo sciolta: ciò risulta da precedenti esperienze di Bottazzi e Quagliariello<sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Arch. intern. de physiol., vol. 12, pp. 236, 289 e 409 (1912). Ved. anche: Filippo Bottazzi, Rendic. R. Accad. dei Lincei (serie 5<sup>a</sup>), vol. 21, pag. 493 (1912).

<sup>(2)</sup> Loc. cit.

Nel caso nostro, l'acido rimase al di sotto della concentrazione necessaria per ridisciogliere il precipitato di mioproteina. Come si spiega, dunque, l'abbassamento di tensione superficiale che produce l'acido cloridrico e che si manifesta insieme con la parziale precipitazione della mioproteina?

La spiegazione più verosimile ci sembra questa: che i due fenomeni siano solo concomitanti, non legati fra loro da nesso causale, e che l'acido cloridrico, più forte, metta in libertà sostanze capaci di abbassare notevolmente la tensione superficiale, anche se in piccolissima quantità, come per esempio qualche acido grasso, lo stesso acido lattico, ecc.

**Chimica.** — *Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla* <sup>(1)</sup>. Nota del Corrisp. ARNALDO PIUTTI <sup>(2)</sup>.

Il fatto di poter praticamente differenziare mediante gli spettri di assorbimento quegli isomeri fisici che presentano le due colorazioni bianca e gialla, da quelle sostanze che, pure mostrando eguale diversità di colore, sono con loro chimicamente isomeriche <sup>(3)</sup> m'indusse a studiare il caso notissimo, ma particolarmente interessante, della santonina, tanto più che al riguardo le nostre attuali cognizioni sono molto limitate.

Quando nel 1830 Kahler <sup>(4)</sup> ed Alms <sup>(5)</sup>, nell'estratto etereo del *Semen contra*, scoprirono quasi contemporaneamente questa interessante sostanza, notarono la singolare proprietà, da essa posseduta, di colorarsi in giallo nei raggi solari; ed H. Trommsdorff <sup>(6)</sup>, più tardi, dimostrò che tale azione era specialmente dovuta ai raggi violetti ed azzurri.

Heldt <sup>(7)</sup>, osservando sotto il microscopio tale ingiallimento, notò che esso avveniva con rottura dei cristalli secondo piani normali al loro asse longitudinale; ma nè io stesso, nè il dottor Ranfaldi, assistente di mineralogia in questa Università, che pregai di ripetere con me tale osservazione, potemmo confermare il fenomeno <sup>(8)</sup>; conclusione alla quale anche il Montemartini precedentemente era pervenuto <sup>(9)</sup>.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 27 agosto 1913.

<sup>(3)</sup> Ved. Atti R. Acc. Lincei, serie 5<sup>a</sup>, vol. VIII, pag. 793.

<sup>(4)</sup> Brand's Archiv, 34, 318; 35, 217.

<sup>(5)</sup> Ibid. 39, 190.

<sup>(6)</sup> Ann. d. Pharm., 11, 190.

<sup>(7)</sup> Ann. d. Chem. u. Physik, 63, 21.

<sup>(8)</sup> Il dott. Ranfaldi, esaminando un cristallino limpido, trasparente e perfettamente omogeneo, non osservò alcuna stria, nè prima, nè durante, nè dopo la sua esposizione, per la durata di tre ore circa, ai raggi diretti solari.

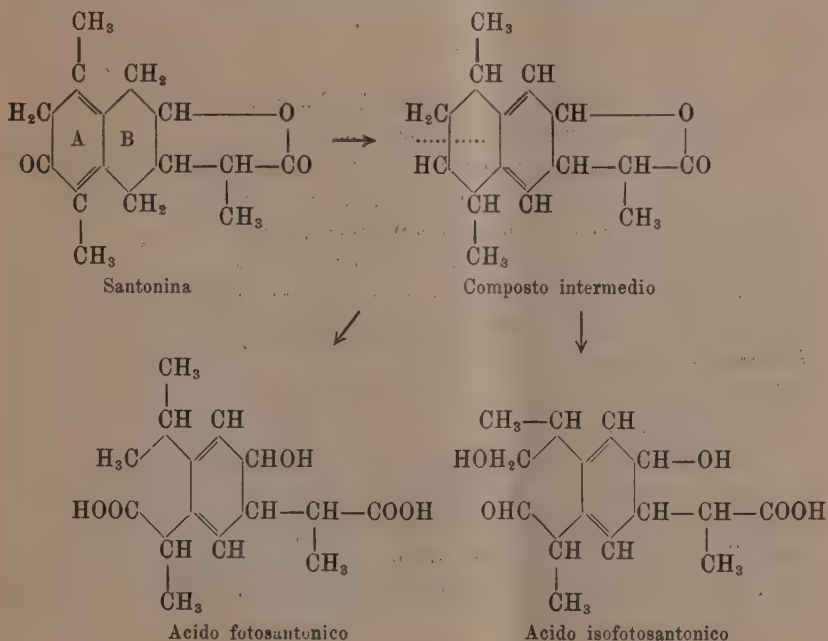
Esaminando inoltre un gruppo di cristallini laminari sovrapposti in associazione parallela, potè constatare che, lasciando inalterato l'ingrandimento e facendo variare la intensità luminosa del campo e l'angolo d'incidenza dei raggi (servendosi a tal uopo di un'apposita lente che concentrava sul campo ottico i raggi solari), quelle strie normali all'asse longitudinale, notate dall'Heldt, si rendevano ora visibili ed ora no; ma nuove strie non comparvero durante il periodo dell'esperienza.

<sup>(9)</sup> Gazz. chim., 32, 325.



L'ingiallimento della santonina, secondo Heldt, ha luogo anche in atmosfera d'idrogeno, onde va esclusa un'eventuale azione, su di essa, dell'ossigeno dell'aria, ed egualmente si verifica, secondo Berzelius <sup>(1)</sup>, nei comuni solventi. Prolungandosi l'azione dei raggi solari sulle soluzioni alcoliche, Sestini <sup>(2)</sup> trovò che, insieme con poco acido formico e sostanze resinose, si produce la fotosantonina o fotosantonato dietilico, riconosciuto più tardi dal Villavecchia come etere monoetilico del lattone fotosantonico <sup>(3)</sup>, accanto al quale Cannizzaro e Fabris trovarono che nelle soluzioni acetiche esposte alla luce si forma anche un altro acido isomerico, l'acido isofotosantonico <sup>(4)</sup>.

Questi due acidi sono incolori e contengono un solo anello benzinico; la loro formazione, secondo L. Francesconi ed L. Venditti <sup>(5)</sup>, avviene *esclusivamente* per azione della luce <sup>(6)</sup>, per modo che « i doppi legami, che si trovano nell'anello A della santonina, si trasportano nell'anello B, ed il prodotto intermedio che si genera, trovandosi in presenza di acqua o di altri solventi, ne addiziona gli elementi, per cui il primo dei due anelli si apre fra il carbonile ed il metilene » <sup>(7)</sup>, secondo lo schema :



<sup>(1)</sup> Traité de chim., tom. V, pag. 495, Paris, 1849.

<sup>(2)</sup> Bull., 1864, II, 21; 1865, I, 271; 1866, I, 202. Repert. ital. di chim. e farm., del prof. Fasoli, Firenze, 1865.

<sup>(3)</sup> Rend. Accad. Lincei, I, 921 (1885).

<sup>(4)</sup> Rend. Accad. Lincei, 1886, pag. 448.

<sup>(5)</sup> Gazz. chim., 32, I, 281.

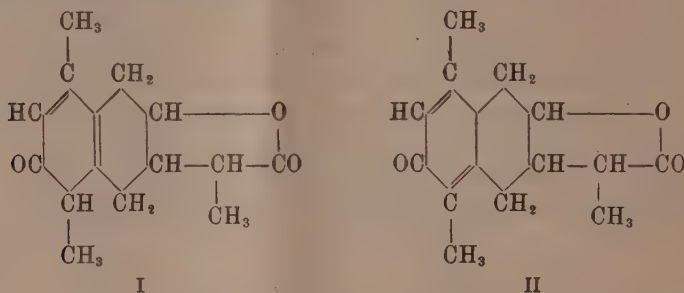
<sup>(6)</sup> Gazz. chim. 32, I, 296.

<sup>(7)</sup> Mem. Soc. dei XL, serie 3<sup>a</sup>, tom. XIII, pagg. 111 e 116.



Ma, siccome la soluzione della santonina esposta alla luce, dapprima ingiallisce e solo in seguito, *quando cioè tutta la sostanza si è trasformata negli acidi foto- ed isofotosantonico, ritorna incolore*, i citati Autori ritengono che « la colorazione *gialla* assunta dalla santonina esposta alla luce sia dovuta al composto intermedio ».

Nello stesso tempo C. Montemartini <sup>(1)</sup> studiava comparativamente, dal punto di vista fisico e chimico, le due forme bianche e gialle, quest'ultima denominando « cromosantonina » ed ad essa assegnando una delle due seguenti formole di struttura:



le quali, come si vede, da quella proposta da Francesconi e Venditti differiscono solamente per la posizione dei doppi legami.

Non è mia intenzione di seguire i citati autori nei loro ragionamenti in favore dell'una o dell'altra formola di struttura di questa santonina gialla, e neppure di discutere se in questo caso possa ritenersi provato un qualsiasi trasporto di legami etilenici per azione della luce.

Tale quistione è tutt'altro che chiara, dopo il lavoro di Angeli ed L. Marino <sup>(2)</sup> che mette in dubbio la struttura fondamentale della santonina e gli altri più recenti, di H. Wienhaus e W. F. von Oettingen <sup>(3)</sup>, e di E. Wedekind ed E. Begnier <sup>(4)</sup>, che appoggerebbero invece l'ipotesi strutturale di Cannizzaro.

Io mi limiterò in questa Nota ad esporre alcune esperienze che ho fatte sugli spettri d'assorbimento delle due forme *bianca* ed *ingiallita* della santonina, tanto più che le poche notizie dateci dal Montemartini al riguardo <sup>(5)</sup> si riferiscono solamente allo spettro visibile e devono considerarsi come preliminari; mentre gli spettri d'assorbimento del Meyer <sup>(6)</sup>, che pure in diversi

<sup>(1)</sup> Gazz. chim., 32, I, 325.

<sup>(2)</sup> Rend. Accad. Lincei, 1907 (XVI), I, 159; Mem. Accad. Lincei, serie 5<sup>a</sup>, vol. VI fasc. 13, pag. 51.

<sup>(3)</sup> Lieb. Ann., 397 (1913), 219.

<sup>(4)</sup> Lieb. Ann., 397 (1913), 246.

<sup>(5)</sup> Gazz. chim., 32, I, 327.

<sup>(6)</sup> Archiv. d. Pharm., XIII, 418 (1878).

trattati si riportano come dovuti alla santonina, non si possono certamente attribuire ad essa, essendosi adoperate soluzioni in acido solforico concentrato ( $D=1.84$ ), lentamente scaldato sino all'inizio dell'arrossimento, cioè in condizioni nelle quali non è presumibile che tale sostanza rimanga inalterata.

#### METODO DI LAVORO.

Il metodo di lavoro seguito per lo studio degli spettri di assorbimento è stato, con qualche modificazione introdotta dello spettrografo Hilger a prismi di quarzo (modello grande C), per ottenere almeno venti spettri sulla medesima lastra, presso a poco quello già descritto nella Nota *Sulle cromoisomerie* <sup>(1)</sup>. Per la fotografia degli spettri d'assorbimento adoperai da principio l'arco del ferro come sorgente luminosa, prestandosi esso meglio allo scopo, come risulta dalle ricerche di Baly e Desch <sup>(2)</sup>, che non quello ottenuto cogli elettrodi della lega stagno-cadmio-piombo, adoperati in precedenza dall'Hartley <sup>(3)</sup>. Ma avendo osservato l'inconveniente della varia intensità delle immagini, causate dalla incostanza dell'arco, la quale dipende dalla formazione di ossidi che, fondendo all'estremità degli elettrodi, accumulandovisi e talvolta scorrendo lungo di essi, ne fanno variare continuamente la resistenza, prima di procedere nelle mie indagini, ho voluto cercare, coll'aiuto del mio assistente dottor Quereigh, se in altro modo si potessero ottenere risultati più soddisfacenti.

Tenendo presente che le luci fornite dalle fiamme ordinarie o dalle ossidriche per introduzione di sali metallici o di ossidi, come pure quella della lampada spettrale di Beckmann <sup>(4)</sup>, possiedono intensità luminosa troppo piccola, e che d'altra parte i tubi di Geissler o le varie lampade a vapori di mercurio, di piombo, di cadmio o di altri metalli, proposte ed adoperate dai vari Autori <sup>(5)</sup>, forniscono uno scarso numero di righe nell'ultravioletto e che tentativi in altre direzioni per ottenere una buona sorgente luminosa rimasero fin qui senza risultato, non ho creduto di abbandonare per ora l'arco voltaico, ed ho studiato solamente con quali elettrodi ed in quali condizioni potevansi avere le migliori negative fotografiche.

A rigor di termini, le sorgenti luminose da preferire, come quelle che danno spettri continui, sarebbero state la lampada Nernst o l'arco del carbone; ma la prima mal si presta allo scopo per la temperatura poco elevata che la superficie d'emissione raggiunge in confronto di quella dell'arco, perchè dà, come è noto, uno spettro che non si estende al di là di 3000 U. A.

<sup>(1)</sup> Memorie Reale Acc. Lincei, classe sc. fis. mat. e nat., serie 5<sup>a</sup>, vol. VII, pag. 793.

<sup>(2)</sup> Trans. Chem. Soc., 85 (1904), 1039.

<sup>(3)</sup> Phil. Trans., 170 (1879), 257.

<sup>(4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., 57, 641; Wood Phil. Mag., VI, 5, 257.

<sup>(5)</sup> Heräus Ann. d. Phys., 20 (1906), 563; Lummer Zeitschr. f. Instrum., 21, 201; Hartmann Zeitschr., f. wiss. Photogr., I, 259.

(adoperando lastre pancromatiche di Wratten e Wainwright), mentre col ferro si arriva a 2200 U. A., anche con durate d'esposizione relativamente brevi; inoltre, essendo, cogli spettri continui, i limiti di assorbimento molto sfumati, non si riesce ad una rapida costruzione delle curve, essendo necessario di ricorrere a lunghe misure spettrofotometriche per ottenere tale scopo.

Gli archi ottenuti cogli elettrodi di carbone diversificano fra loro a seconda della quantità e natura delle ceneri che contengono, talchè la continuità dello spettro con essi ottenuto è interrotta da numerose righe, talune molto appariscenti.

Ho dovuto perciò anzitutto fare analizzare alcuni campioni del commercio dalla mia assistente dottoressa Giulia Wautrain Cavagnari, allo scopo di scegliere e adoperare quelli che contenevano minor quantità di cenere e di sostanze volatili.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati analitici da essa ottenuti:

| MARCA                  | Umidità | Ceneri  | Sostanze volatili | Carbonio fisso |
|------------------------|---------|---------|-------------------|----------------|
| Vénissieux I . . . . . | 6.20 %  | 5.14 %  | 2.18 %            | 91.98 %        |
| Alto forno . . . . .   | 1.05 "  | 10.35 " | 4.31 "            | 83.29 "        |
| Narni . . . . .        | 0.10 "  | 4.18 "  | 0.90 "            | 94.82 "        |
| Vénissieux . . . . .   | 0.20 "  | 6.20 "  | 2.00 "            | 91.78 "        |
| Henrion . . . . .      | 0.10 "  | 1.00 "  | 0.45 "            | 98.45 "        |

In base a questi dati analitici, il carbone prescelto fu quello della ditta Henrion di Nancy in bacchette da 0.6 mm., disposte ad angolo retto in una lampada Zeiss per ultramicroscopio; ma nonostante la piccola proporzione di ceneri, lo spettro fornito presenta ancora alcune righe, molto intense, specie dei metalli alcalini che principalmente lo costituiscono, come risulta dalla analisi quantitativa fatta sulle stesse dalla signorina Wautrain:

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| Si O <sub>2</sub>              | 11.86 % |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.71 %  |
| Fe                             | 0.24 %  |
| Alcali                         | 83.52 % |

Tali righe per la loro difficile assorbibilità da parte delle soluzioni, vengono a deformare l'aspetto reale delle curve d'assorbimento assai più che non lo facciano quelle del ferro che sono più uniformemente intense, rendendo così tale arco poco adatto allo scopo, come risulta dal confronto di curve di assorbimento della stessa soluzione fatte con elettrodi diversi.

Si rendeva perciò necessario di ridurre, da un lato il tempo di posa per indebolire dette righe e contemporaneamente aumentare il numero di queste. Coll'introdurre in un foro dell'elettrodo verticale polveri costituite da vari metalli (manganese, cromo, molibdeno, tungsteno, rame, ferro, ecc.), non si ottengono buoni risultati poichè le negative riescono poco uniformemente impressionate, scoccando spesso l'arco tra i soli carboni, con esclusione delle polveri metalliche; fu perciò provata l'imbibizione dei carboni stessi con soluzioni saline, le quali dal carbone Henrion vengono assorbite abbastanza facilmente quando esso venga riscaldato al rosso e successivamente immerso nelle stesse. Adoperando soluzioni di cloruro ferrico e ripetendo un paio di volte l'arroventamento e la successiva immersione, esso risulta sufficientemente impregnato d'ossidi metallici e dà un arco costante, ricco di linee, anche con posa brevissima; ciò che rappresenta un notevole vantaggio sugli ordinari elettrodi di ferro.

Furono sperimentati inoltre elettrodi di ferro accoppiati al carbone, nel qual caso la formazione di ossido è molto limitata e la costanza dell'arco anche raggiunta in modo soddisfacente.

Adoperando, invece del ferro solo, le sue leghe col cromo, col manganese, col tungsteno (fornite dalla ditta Königswarter e Ebell di Linden), si ottengono buone fotografie di spettri che coincidono discretamente con quelle ottenute con elettrodi di ferro solo o di ferro accoppiato al carbone; ma quest'ultima combinazione è preferibile a tutte le altre poichè non dà luogo a proiezione di ossidi incandescenti che perturbano le immagini fotografiche.

In seguito a queste esperienze, ho perciò adottato, nelle ricerche che in seguito descriverò gli archi ottenuti con elettrodi di carbone Henrion impregnati di ossidi di ferro, o con un elettrodo orizzontale di carbone (polo positivo) ed uno verticale di ferro (al polo negativo), riservandomi in seguito lo studio di altre sorgenti, per le quali le attuali condizioni del mio laboratorio non si prestano affatto.

#### OSSERVAZIONI CON LA SANTONINA.

Anzitutto venne eseguita una serie di esperienze per vedere come variavano gli spettri d'assorbimento col progredire delle trasformazioni dovute alla luce solare.

Confrontando lo spettro della santonina bianca con quelli ottenuti dal medesimo campione esposto più o meno lungamente al sole, si vede subito che differiscono tra loro, e che tale diversità si accentua coll'ingiallimento, il quale, a sua volta, è proporzionale alla durata dell'esposizione.

Per seguire un po' da vicino tale fenomeno, ho pesato alla luce rossa della camera oscura, la quantità di santonina bianca occorrente (gr. 0,123) per ottenere con 50 cm.<sup>3</sup> di alcool assoluto soluzioni  $\frac{N}{100}$ ; e tali quantità



vennero introdotte in diversi palloncini da 50 cm.<sup>3</sup>, sciogliendole poscia nelle minor quantità possibili di alcool assoluto caldo. Raffreddando queste soluzioni mentre si facevano ruotare i palloncini sopra se stessi, la sostanza si depone in minuti cristalli sulle pareti interne e, svaporando ciò che resta del liquido nel vuoto, in essicatori neri contenenti pomice imbevuta di acido solforico concentrato, si ottiene uno strato, molto sottile, di santonina uniformemente distribuita nell'interno dei palloncini medesimi, alcuni dei quali vennero esposti, per un tempo determinato, all'azione dei raggi solari, proteggendoli dalle radiazioni calorifiche mediante uno schermo di vetro violetto, mentre gli altri rimasero all'oscuro per i confronti.

Già dopo un'ora di sole i cristallini di santonina sono decisamente ingialliti, e, disciolti nella quantità di alcool assoluto occorrente a dare la soluzione  $\frac{N}{100}$ , forniscono lo spettro di assorbimento II della fig. 1, differente da quello dato dalla soluzione dei cristallini rimasti all'oscuro ed indicato dalla curva I della stessa figura.

Con santonina che in condizioni identiche venne esposta al sole per tre ore, la curva ottenuta è già spostata rispetto alla precedente, dando luogo ad un maggiore assorbimento dello spettro del ferro, come appare dalla curva III della fig. 1.

Aumentando successivamente di un'ora la durata dell'esposizione, si ottenne nel modo indicato tutta una serie di curve di assorbimento, le quali si spostano sempre di meno nella stessa direzione, e questo sino a raggiungere un massimo che non viene oltrepassato per ulteriore azione della energia luminosa.

Così, dopo nove ore di sole, l'assorbimento è rappresentato dalla curva IV, e, dopo trecento ore, dalla curva V (fig. 1).

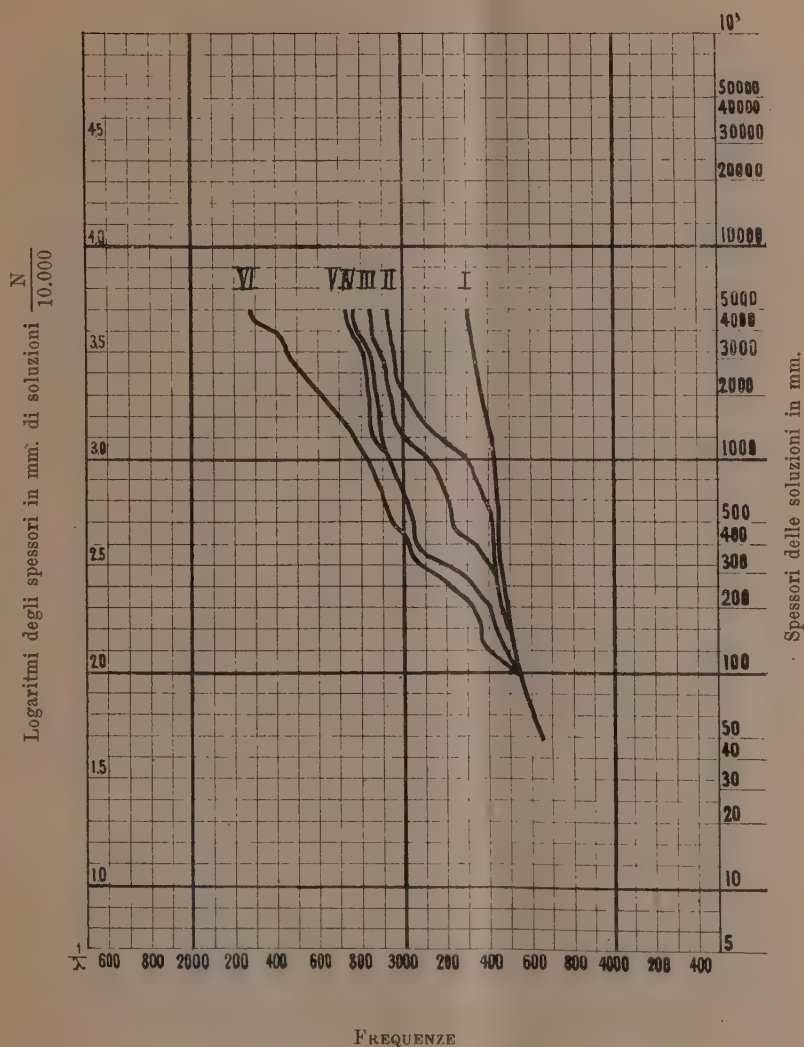
Adoperando come solvente l'alcool acquoso invece che l'alcool assoluto, oppure il benzolo, le differenze osservate negli spettri d'assorbimento di una stessa forma sono molto piccole, poichè sono deboli gli assorbimenti del solvente e non hanno praticamente influenza sopra quello della sostanza disciolta.

Come era già stato constatato prima da Berzelius<sup>(1)</sup> e posteriormente da altri, le soluzioni di santonina in vari solventi esposti all'azione dei raggi solari, ingialliscono egualmente. Questo progressivo aumento nel potere assorbente fu da me seguito, in modo particolare, per il caso delle soluzioni acetiche.

Seguendo l'azione dei raggi solari sopra di esse mediante gli spettri di assorbimento si può accertare che l'ingiallimento, come del resto era prevedibile, è molto più rapido di quanto si verifica alla santonina esposta al sole, per la stessa durata, sotto forma di polvere. Infatti una determinata quantità di santonina bianca, sciolta nell'acido acetico di densità 1.050 a 21°, venne esposta al sole in recipiente chiuso. Ad intervalli regolari se ne

(<sup>1</sup>) Loc. cit.





*Azione della luce sulle soluzioni alcooliche di Santonina.*

I. Santonina bianca

II. " " esposta per 1 ora al sole

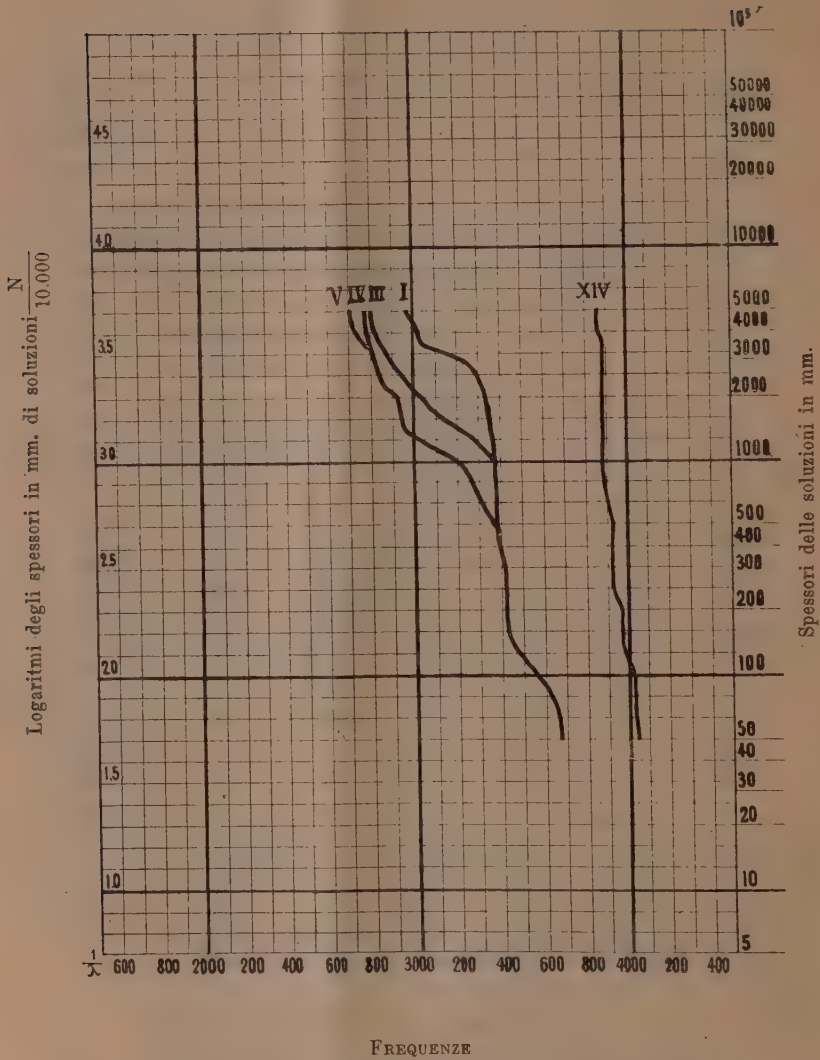
III. " " " 3 ore "

IV. " " " 9 " "

V. " " " 300 " "

VI. Santonina ingiallita, incristallizzabile (1 anno al sole).

Fig. 1.



*Azione della luce sulle soluzioni acetiche di Santonina.*

I. Santonina bianca

III. " " dopo 13 ore di esposizione al sole

IV. " " " 33 " " "

V. " " " 113 " " "

XIV. Acido fotosantonico.

FIG. 2.

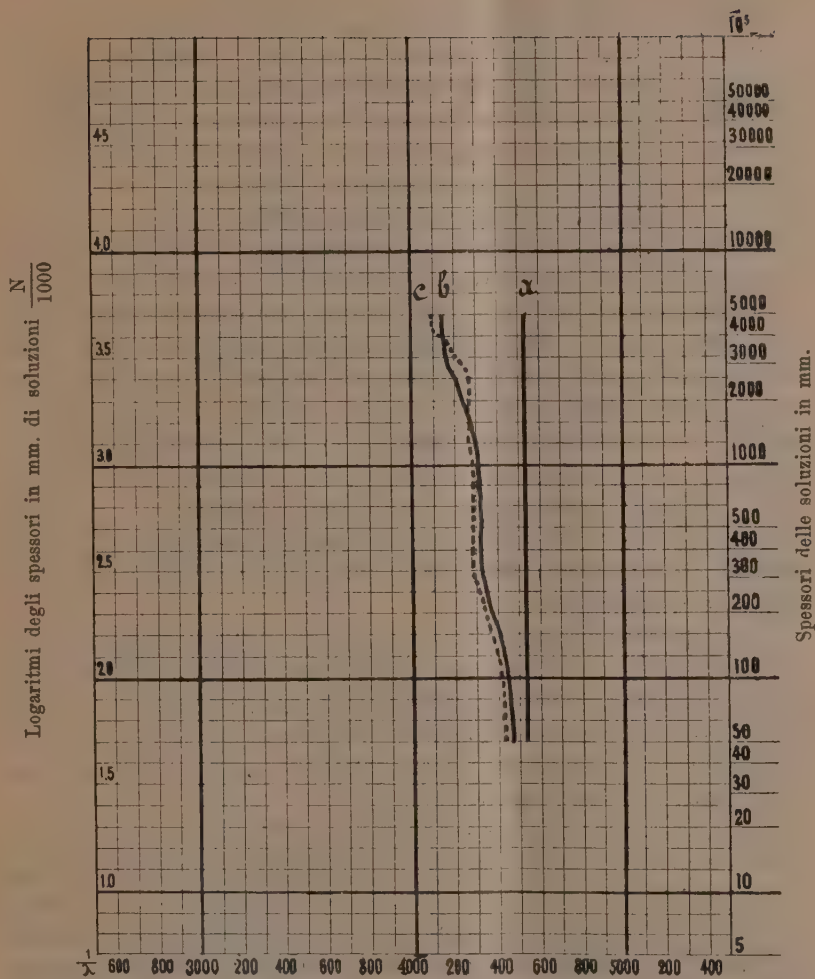


FIG. 3.

prelevarono porzioni che, convenientemente diluite, in modo da raggiungere le normalità abituali  $\frac{N}{100}$  ed  $\frac{N}{1000}$ , fornirono soluzioni che furono adoperate per ottenere gli spettri di assorbimento.

Nella fig. 2 sono riportate alcune delle numerose curve ottenute, le quali dimostrano il progredire della trasformazione; mentre la curva I rappresenta l'assorbimento della soluzione appena preparata, al riparo dalla luce, e quindi contenente solo santonina bianca, la curva III mostra che dopo 13 ore di esposizione l'assorbimento è già profondamente modificato, la curva IV corrisponde ad un'esposizione di 33 ore, la V a quella di 113.

È noto che le soluzioni acetiche di santonina esposte alla luce forniscono come prodotti di trasformazione, l'acido fotosantonico e l'isofotosantonico <sup>(1)</sup>.

L'andamento delle curve di assorbimento sopra menzionate conferma la supposizione che a tali composti finali si giunga attraverso prodotti intermedi di struttura più complicata; ma se si osserva lo spettro di assorbimento dell'acido fotosantonico (col quale ho solamente potuto fin qui sperimentare, e che è rappresentato dalla curva XIV della fig. 2), si rimane colpiti dal fatto che le sue soluzioni sieno così trasparenti ai raggi ultravioletti, mentre la santonina lo è assai meno, e precisamente in ragione inversa della sua esposizione al sole, sino però a raggiungere, nel caso in esame, un certo equilibrio determinato dalla produzione degli acidi isofotosantonico e fotosantonico.

La trasparenza di quest'ultimo acido (e con molte probabilità quella dell'altro) potrebbe servire a spiegare appunto tale equilibrio. L'azione della luce sulla santonina, che con l'isolamento dei diversi prodotti aventi una più semplice struttura era già stata chimicamente delineata, vien così suffragata con gli spettri di assorbimento dell'arco del ferro, senza però che sia dato di conoscerla nella sua intima essenza.

Ho in corso esperienze per contribuire in qualche modo alla risoluzione di tale non facile problema; ma intanto mi sembra di poter dire che le curve di assorbimento, in generale, non solo giovano come indici delle avvenute trasformazioni in quei casi ove riesce difficile od addirittura impossibile la separazione dei prodotti, ma possono eziandio utilizzarsi per seguire quelle che avvengono in composti nei quali, come la santonina od altri <sup>(2)</sup>, la catena si rompe tra il gruppo chetonico ed il metilenico, e probabilmente anche in quelli nei quali tali nuclei invece si formano.

La trasparenza dell'acido fotosantonico confrontata con quella della santonina conduce inoltre a pensare che gli ultimi prodotti di scissione operati dalla luce, come quelli delle regressioni organiche, debbono necessariamente essere molto trasparenti, ciò che ho potuto effettivamente constatare colle

<sup>(1)</sup> Gazz. chim., 32, I, 297.

<sup>(2)</sup> Ved. Ciamician e Silber, *Actions chimiques de la lumière*, Ann. chim. phys., série VIII, tom. 16 (1909), pag. 474.

asparagine, coll'acido lattico, coll'urea, sostanze che lasciano passare quasi tutte le radiazioni dell'arco del ferro.

Le curve di assorbimento di tali sostanze sono disegnate nella figura 3, ed è notevole quello dell'urea rappresentato da una retta, anche con concentrazioni abbastanza forti.

È mia intenzione di illustrare, in seguito, questo concetto della trasparenza dei materiali di rifiuto.

Intanto, però, non voglio chiudere questa Nota senza dire di alcune altre ricerche che riguardano il fatto già menzionato da altri (ved. anche Montemartini, loc. cit.), che la reazione, cioè, per la quale dalla santonina bianca si ottiene, mediante la energia luminosa, la forma gialla, sia, almeno per quanto concerne il risultato finale, capace di retrocedere qualora la santonina gialla venga bollita all'oscuro con alcool di determinate concentrazioni.

Se effettivamente tale reazione inversa si effettuasse, essa potrebbe venir posta elegantemente in evidenza dall'esame dello spettro di assorbimento di una soluzione alcoolica della santonina gialla, eseguito prima e dopo un determinato periodo di ebollizione all'oscuro.

A tale scopo venne preparata, in uno dei modi accennati, una soluzione di santonina ingiallita al sole. Dopo fattone lo spettro d'assorbimento alle concentrazioni solite, la soluzione venne bollita a ricadere nella camera oscura per un'ora e mezzo, tempo più che sufficiente, secondo le attestazioni dei precedenti sperimentatori, perchè avvenga la trasformazione. — Lo spettro di assorbimento ad ebollizione compiuta fu identico a quello fotografato prima dell'ebollizione. Anche lasciando in riposo, all'oscuro, per parecchi mesi tali soluzioni, i rispettivi spettri rimasero identici. — Questo fatto, messo in relazione con l'osservazione, più volte ripetuta, che la trasformazione operata dalla luce sui cristalli di santonina è molto superficiale, e tale rimane anche dopo un'esposizione molto prolungata, poichè il nucleo interno dei medesimi è protetto dalla stessa colorazione che assume la superficie esterna, permette di venire alla conclusione che la santonina bianca, la quale cristallizza dopo l'ebollizione all'oscuro, non sia altro che quella rimasta inalterata nel nucleo dei frammenti, e che nessuna trasformazione avvenga per la menzionata ebollizione. Se poi si considera che l'ingiallimento della santonina bianca esposta al sole comincia già dopo pochi minuti, e dopo qualche ora, ha tutto l'aspetto di essere completo, mentre invece — come lo studio sistematico degli spettri d'assorbimento in relazione con la durata dell'esposizione dimostrò — non è tale, anche dopo molto tempo, l'ipotesi avanzata non sembra veramente priva di fondamento.

Ad ogni modo, a sua conferma, ho voluto studiare lo spettro di assorbimento di un campione di santonina esposto al sole, fra due lastre di vetro, per la durata di un anno.

Con successive cristallizzazioni frazionate dall'alcool acquoso, separai quanta santonina bianca era possibile; in ultimo rimase un notevole residuo



resinoso, colorato fortemente in giallo-bruno, incristallizzabile dai vari solventi, solubile facilmente nell'alcool, e che fu mantenuto nel vuoto secco sino a costanza di peso. Di questo prodotto furono prelevati gr. 0.123, cioè la quantità necessaria per formare, con 50 cm<sup>3</sup> di alcool assoluto, una soluzione  $\frac{N}{100}$ , nell'ipotesi che tale sostanza avesse un peso molecolare non dissimile da quello della santonina; e ne fu fatto lo spettro d'assorbimento con le solite modalità.

La curva VI (della fig. 1), che lo rappresenta, è naturalmente più spostato verso il violetto che non tutte le altre santonine ingiallite esaminate in precedenza, essendone stata tolta la parte bianca con le cristallizzazioni. Ciò confermerebbe anche il fatto che il maggiore o minore assorbimento nella zona ultravioletta è dovuto alla maggiore o minore proporzione della sostanza gialla formata per azione della luce.

E che effettivamente questa sostanza gialla non sia più capace di ridare la santonina bianca anche con la prolungata ebollizione nell'alcool, ho dimostrato facendola bollire a ricadere in questo solvente per dieci ore all'oscuro, e poi facendone lo spettro d'assorbimento, il quale risultò identico a quello ottenuto prima dell'ebollizione. Una successiva ebollizione di venti ore od anche di 40 ore non portò alcun cambiamento nello spettro d'assorbimento di tale sostanza, che avrebbe dovuto essere molto influenzato dalla presenza di santonina bianca se questa si fosse veramente rigenerata nel modo sin qui ritenuto.

Del resto, a maggior conferma dei fatti osservati, porzioni eguali (gr. 5) di santonina bianca pura, di santonina esposta per 40 ore al sole, e di santonina ingiallita per 300 ore d'esposizione, vennero cristallizzate separatamente da quantità eguali (gr. 20) di alcool a 60°, coi seguenti risultati:

| SOSTANZA                            | Prodotto della I <sup>a</sup> cristallizzazione |    |           | Prodotto della II <sup>a</sup> cristallizzazione |    |         | Residuo incristallizzabile |   |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------|----|-----------|--------------------------------------------------|----|---------|----------------------------|---|
|                                     | aspetto                                         | %  | P. F.     | aspetto                                          | %  | P. F.   | aspetto                    | % |
| Santonina bianca pura . . . . .     | bianca                                          | 83 | 171°      | bianca                                           | 17 | 169°5   | —                          | — |
| Santonina con 40 ore di sole . . .  | giallastra                                      | 75 | 164.5-169 | giallastra                                       | 20 | 120-135 | bruna giallastra           | 5 |
| Santonina con 300 ore di sole . . . | giallastra                                      | 69 | 149-162   | "                                                | 22 | 100-131 | "                          | 9 |

Pare dunque, per il momento, poco fondata l'asserzione di una trasformazione per ebollizione della santonina gialla in bianca.

Ringrazio il dott. Emanuele Quercigh per l'aiuto che mi ha dato nella esecuzione di questo lavoro.

**Zoologia agraria.** — *Notizia preliminare di un Tetrastichus (Imenottero Calcidide) parassita di specie di Ceratitis e Dacus nell'Africa occidentale.* Nota del Corrispondente F. SILVESTRI <sup>(1)</sup>.

Durante il viaggio da me compiuto nell'Africa occidentale per scoprire parassiti delle mosche dei frutti dei generi *Ceratitis* e *Dacus*, per incarico del Governo delle isole Hawaii e coll'approvazione del nostro R. Ministero d'Agricoltura, trovai nella Nigeria, in novembre, una specie di *Tetrastichus* parassita della *Ceratitis stictica* Bezzi e della *C. Giffardii* Bezzi; più tardi, in gennaio, ottenni lo stesso parassita da pupae di *Dacus cucumarius* Sack nel Camerun, da pupae di *Ceratitis* nella Costa d'Oro e infine ancora da *C. Giffardii* nel Dahomey.

Sembrando che questo *Tetrastichus* non sia stato ancora descritto, ne dò qui i caratteri e le notizie principali.

*Tetrastichus Giffardii* sp. n.

Corpo di colore nero a riflessi nero-azzurrognoli, colle antenne olivacee, le ali ialine a nervature ferruginee, le tibie e i tarsi di tutte le zampe giallo-ferruginei.

La superficie del corpo è liscia; solo osservata a forte ingrandimento appare finemente reticolata.

Il capo è poco più largo (compresi gli occhi) del torace e poco più largo che alto. Gli occhi sono forniti di pochi peli corti e sparsi.

Le antenne hanno lo scapo circa  $\frac{2}{3}$  più lungo che largo e circa la metà più lungo del pedicello; la clava (compreso l'apice) è quasi tanto lunga quanto il funicolo.

Lo scuto del torace ha un solco mediano appena visibile e talora in gran parte affatto indistinto, ed è fornito, sopra ogni lato, di tre setole. Il metatorace ha una leggera carena mediana. Gli spiracoli sono rotondi.

Le ali anteriori sorpassano di poco l'apice dell'addome; hanno la vena stigmatica lunghetta e terminata un poco a capo d'uccello.

L'addome è poco più corto del capo e del torace presi insieme, ovale, colla parte posteriore acuta.

Lunghezza del corpo mm. 1,6-2.

Il *maschio* è un poco più piccolo della femmina ed ha lo scapo delle antenne poco più del doppio più lungo del pedicello e fornito nella parte ante-

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 20 agosto 1913.

riore interna di una carena, che è lunga quasi quanto la metà di tutto lo scapo, porta una lunga setola e mostra una serie di sensilli vescicolari in numero di circa 16; gli articoli del funicolo e della clava sono allungati e sono provvisti di lunghe setole.

Dedico questa specie al sig. W. M. Giffard, presidente dell'Ufficio agrario del Governo territoriale delle isole Hawaii, in segno della mia riconoscenza per l'interessante viaggio, di cui volle darmi l'incarico.

Questo *Tetrastichus* compie l'ultimo stadio larvale nella pupa delle mosche dei frutti, nella quale si trasforma a sua volta anche in pupa.

Da ogni pupa di *Ceratitis* o di *Dacus* infetta di *Tetrastichus* si ottengono da 15 a 34 individui di *Tetrastichus* (per quanto almeno io ho osservato).

Il parassita non deposita le uova nelle pupe, nè nelle larve delle mosche già approfondite nei frutti, ma nelle loro uova o nelle larve neonate o giovanissime.

Se una femmina di *Tetrastichus* depositi un uovo, e da questo, pel noto fenomeno della poliembrionia, si ottengano gli individui che si contano in un pupario di mosca, o depositi tante uova per quanti individui debbono svilupparsi, è cosa da studiarli.

**Meccanica.** — *Le ipotesi sugli sforzi interni nei mezzi, ponderabili, isotropi.* Nota I di UMBERTO CRUDELI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA (<sup>1</sup>).

Nella teoria ordinaria delle piccole deformazioni dei solidi elastici, le relazioni, che legano le componenti degli sforzi interni specifici alle componenti di deformazione, sono, come è ben noto, relazioni lineari. E, nell'ordinaria teoria dei liquidi viscosi e dei gas viscosi, sono lineari le relazioni che legano le componenti degli sforzi interni specifici alle velocità di deformazione. Più precisamente, se, nella prima di coteste teorie, indichiamo con  $X_x, Y_x, Z_x, \dots, X_z, Y_z, Z_z$  le componenti dei suddetti sforzi, e con  $u, v, w$  le componenti di spostamento, e se, nella teoria dei liquidi viscosi e dei gas viscosi, con le medesime lettere indichiamo rispettivamente le componenti degli sforzi interni specifici dovuti a viscosità e le componenti di velocità, e poniamo, in entrambe,

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z},$$

(<sup>1</sup>) Pervenuta all'Accademia il 28 agosto 1913.

si hanno, per i mezzi isotropi, le relazioni

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_x = \lambda \theta + 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \\ Y_y = \lambda \theta + 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} \\ Z_z = \lambda \theta + 2\mu \frac{\partial w}{\partial z} \\ X_y = Y_x = \mu \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ Y_z = Z_y = \mu \left( \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ Z_x = X_z = \mu \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right), \end{array} \right.$$

qualora non si ammetta l'esistenza di momenti specifici di massa <sup>(1)</sup>. Invece, si hanno le seguenti relazioni:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_x = \lambda \theta + 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \\ Y_y = \lambda \theta + 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} \\ Z_z = \lambda \theta + 2\mu \frac{\partial w}{\partial z} \\ X_y = \mu \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \nu \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ Y_x = \mu \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \nu \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ Y_z = \mu \left( \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) - \nu \left( \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ Z_y = \mu \left( \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \nu \left( \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ Z_x = \mu \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) - \nu \left( \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ X_z = \mu \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \nu \left( \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right), \end{array} \right.$$

<sup>(1)</sup> È chiaro (sia detto incidentalmente) che, nella teoria della viscosità dei fluidi, le formule scritte si riferiscono alle componenti degli sforzi interni specifici dovuti a viscosità. Le componenti della pressione complessiva, che insiste sulla faccia elementare

dove  $\nu$  rappresenta un nuovo coefficiente, diverso da zero, qualora si ammetta l'esistenza di momenti specifici di massa, i quali fanno sì che non si ha più  $X_y = Y_x$ ,  $Y_z = Z_y$ ,  $Z_x = X_z$ .

Le formule (2) sono state ottenute dal Somigliana (Rendiconti della R. Accad. Lincei, 1° sem. 1910, pag. 43) <sup>(1)</sup>.

Ciò premesso, qualora si vogliano rispettare i postulati fondamentali relativi ai mezzi ponderabili, postulati nei quali intenderemo che non figuri l'esistenza di un potenziale relativo agli sforzi interni, si domanda:

Potrebbero esistere teorie, nella quali si avessero le relazioni

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} X_x &= h_{11}^{(11)} \frac{\partial u}{\partial x} + h_{11}^{(12)} \frac{\partial u}{\partial y} + h_{11}^{(13)} \frac{\partial u}{\partial z} + \\ &+ h_{11}^{(21)} \frac{\partial v}{\partial x} + h_{11}^{(22)} \frac{\partial v}{\partial y} + h_{11}^{(23)} \frac{\partial v}{\partial z} + \\ &+ h_{11}^{(31)} \frac{\partial w}{\partial x} + h_{11}^{(32)} \frac{\partial w}{\partial y} + h_{11}^{(33)} \frac{\partial w}{\partial z} \\ Y_x &= h_{21}^{(11)} \frac{\partial u}{\partial x} + h_{21}^{(12)} \frac{\partial u}{\partial y} + h_{21}^{(13)} \frac{\partial u}{\partial z} + \\ &+ h_{21}^{(21)} \frac{\partial v}{\partial x} + h_{21}^{(22)} \frac{\partial v}{\partial y} + h_{21}^{(23)} \frac{\partial v}{\partial z} + \\ &+ h_{21}^{(31)} \frac{\partial w}{\partial x} + h_{21}^{(32)} \frac{\partial w}{\partial y} + h_{21}^{(33)} \frac{\partial w}{\partial z} \end{aligned} \right.$$

e le analoghe,

con la circostanza, però, che le relazioni stesse fossero diverse dalle (1) o dalle (2) (per esempio, più generali) dove, ben inteso, le  $h$  dovrebbero essere coefficienti isotropi, propri soltanto del corpo e della sua temperatura?

La risposta è negativa. In altre parole (e si tenga ben presente che nei nostri postulati non figura l'esistenza di un potenziale interno) le (1)

normale all'asse  $x$ , la quale guardi nel verso positivo dell'asse stesso, sono date così:

$$P_{xx} = -p + X_x, P_{yx} = Y_x, P_{zx} = Z_x.$$

Analogamente, si ha:

$$P_{xy} = X_y, P_{yy} = -p + Y_y, P_{zy} = Z_y; \quad P_{xz} = X_z, P_{yz} = Y_z, P_{zz} = -p + Z_z,$$

avendo indicato con  $p$  la pressione isotropa nel fluido ed intendendo, allora, naturalmente, che le quantità, che figurano nei primi membri delle (1), siano state, anch'esse, definite come componenti di *pressioni*, relativamente alle medesime facce.

<sup>(1)</sup> Sia nelle (1), sia nelle (2), è implicitamente inteso che  $u$  rappresenta la componente del vettore  $(u, v, w)$  sull'asse  $x$ ,  $v$  sull'asse  $y$ , e  $w$  sull'asse  $z$ .



e le (2) [le (1) nel caso di assenza di momenti specifici di massa] sono le uniche relazioni, a coefficienti del tipo testè detto, le quali siano ammissibili come legami lineari fra le componenti degli sforzi interni specifici e le derivate parziali che figurano nelle (3).

Nelle trattazioni ordinarie della teoria dell'elasticità, o si pone l'esistenza di un potenziale interno, funzione, del ben noto tipo, delle componenti di deformazione, e si ritrova, poi, la legge di Hooke; oppure si postula la legge di Hooke e si ritrova, poi, la funzione potenziale <sup>(1)</sup>. Però le relazioni, che figurano nella legge di Hooke, hanno una forma particolare rispetto alle (3). Infatti le (3) vengono ad essere (come è ovvio stabilire) relazioni lineari che legano formalmente le componenti degli sforzi non soltanto alle componenti di deformazione ma anche alle componenti della rotazione. D'altra parte il Somigliana ha trovato le (2) partendo dall'ipotesi di un potenziale interno, nè ci consta che altri, avuto riguardo anche a quanto riferisce lo stesso Somigliana nella sua Nota citata, abbiano diversamente considerato la questione. Rimaneva, quindi, il dubbio (tolto facilmente dal presente teorema) se le (1) e le (2) esaurissero o non esaurissero, per mezzi ponderabili, isotropi, tutte le possibili relazioni ipotetiche del tipo (3). È per questo che riteniamo opportuno porre in luce il teorema in discorso senza ometterne la completa dimostrazione (che daremo in una prossima Nota) quantunque la dimostrazione stessa richieda soltanto il sussidio di procedimenti consueti.

**Astronomia pratica.** — *Sulle correzioni alle letture dei cerchi<sup>(1)</sup>, fatte col microscopio micrometrico [correzioni di run].*  
Nota di G. A. FAVARO, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH <sup>(2)</sup>.

1. Le posizioni sui cerchi graduati <sup>(3)</sup> vengono ormai quasi sempre individuate per mezzo di letture fatte con microscopî micrometrici: uno di questi serve da indice, gli altri servono ad aumentare la precisione delle letture, ad eliminare le influenze degli errori di eccentricità dei cerchi e a diminuire quelle degli errori di graduazione.

Il microscopio micrometrico individua la più piccola unità del cerchio diviso e dà le frazioni di detta unità per mezzo di giri interi della vite e per mezzo delle suddivisioni di un giro segnate sul tamburo, a partire dallo zero micrometrico o linea di fede fino al più prossimo tratto della graduazione del cerchio. Nelle letture fatte con un microscopio micrometrico possono quindi unirsi all'errore accidentale di puntata due altri errori: l'er-

<sup>(1)</sup> Veramente la prima via è quella preferita dagli autori.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 25 agosto 1913.

<sup>(3)</sup> Quanto è detto in seguito per i cerchi graduati relativamente a misure angolari, sarà facilmente applicabile ai regoli graduati relativamente a misure lineari.

*rore di divisione del cerchio*, dipendente dal fatto che il tratto puntato non rappresenti proprio la corrispondente frazione esatta del cerchio; e l'*errore del passo del micrometro*, detto anche, spesso, *errore di run*.'

Per eliminare in parte l'influenza dei detti errori, è ormai uso comune fare due puntate, una al tratto che precede lo zero micrometrico e una al tratto che segue. Se non che, per quanto riguarda la riduzione, non tutti seguono lo stesso processo, altri limitandosi alla semplice media delle due letture, altri invece facendo la media delle due letture ed applicando le correzioni per il *run* per mezzo di apposite tabelle: alcuni, pure avvertendo di avere applicato le correzioni di *run*, non lasciano intravedere il procedimento seguito.

E siccome dette correzioni richiedono un tempo non indifferente, e talora sono molte e molte le letture da ridurre, così in lavori astronomici come in lavori geodetici, credo bene di riassumere in questa Nota un po' di quel che è stato scritto su tale argomento per avere occasione di esporre le ulteriori considerazioni alle quali sono stato condotto.

2. Un microscopio micrometrico dicesi aggiustato rispetto alla misura da farsi dei più piccoli intervalli del lembo del cerchio, quando una rivoluzione intera o un determinato numero di rivoluzioni del tamburo corrisponde all'immagine del minimo intervallo del cerchio che si forma nel piano del reticolo del micrometro.

Se non esiste questa relazione semplice, l'osservatore deve procurare di ottenerla col variare la distanza di tutto il microscopio dal lembo, allo scopo di variare la grandezza lineare dell'immagine nel piano del reticolo: contemporaneamente con questo spostamento deve combinare una variazione di distanza dell'obiettivo rispetto al piano del reticolo.

In un microscopio micrometrico così aggiustato non resta però a lungo verificata la predetta relazione semplice tra parte di tamburo e secondi di arco, un po' per influenze meccaniche, un po' per influenze di temperatura: avrà luogo allora il cosiddetto *run*, che può essere definito con la equazione  $(F' + r)p = F$ , ove  $F'$  indichi il numero delle parti  $p$ , ed  $F$  il numero dei secondi d'arco.

Sia  $l_1$  la lettura fatta col micrometro quando il doppio filo abbraccia la divisione A immediatamente precedente lo zero micrometrico, e sia  $l_2$  la lettura fatta quando è portato ad abbracciare il tratto divisorio B immediatamente susseguente. La quantità  $r$ , *run medio*, sarà data dalla media aritmetica di numerose differenze  $l_1 - l_2$ ; e sarà positiva se  $l_1 > l_2$ , poichè normalmente si suppone che (girando in senso diretto la vite del micrometro) la graduazione del tamburo vada decrescendo o crescendo secondo che va crescendo o decrescendo la graduazione del cerchio.

Per lettura media corretta il Weineck <sup>(1)</sup> giunge alla formola valevole

(<sup>1</sup>) Ved. *Der Mikroskop-Run*, in A. N. 2605 (Band 109).

per il caso generale

$$(1) \quad A + \frac{l_1 + l_2}{2} + \frac{r}{2} \frac{F}{F'} - \left( \frac{l_1 + l_2}{2} + \frac{rF}{2F'} \right) \frac{r}{F' + r} - \frac{l_1 + l_2}{2} \frac{F' - F}{F' + r},$$

la quale, applicata al caso speciale in cui  $F' = F$ , cioè in cui sul tamburo sono segnati i secondi d'arco, diventa

$$(a) \quad A + \frac{l_1 + l_2}{2} + \frac{r}{2} - \left( \frac{l_1 + l_2}{2} + \frac{r}{2} \right) \frac{r}{F + r}$$

ed applicata al caso in cui  $F' = \frac{F}{2}$ , cioè al caso in cui il tamburo, invece che in secondi, sia diviso in doppi secondi d'arco (come frequentemente si incontra negli strumenti universali), diventa

$$(b) \quad A + l_1 + l_2 + r - (l_1 + l_2 + r) \frac{2r}{F + 2r}.$$

Nelle ultime edizioni delle *Formeln und Hilfstafeln* dell'Albrecht è data per lettura media del micrometro

$$(2) \quad \frac{a+b}{2} + \left( \frac{a+b}{2} - \frac{1}{2} F \right) \frac{r}{F - r}$$

per il caso in cui il tamburo sia diviso in secondi d'arco, la quale, con opportune riduzioni e notando che  $r$  ha qui il segno opposto, viene portata a coincidere con la (a) di Weineck.

3. Nelle precedenti formole di Weineck e di Albrecht si introduce per *run* il valore medio  $r$  di un numero sufficientemente grande di differenze  $l_1 - l_2$  o  $l_2 - l_1$ , che rimane quindi lo stesso per tutte le riduzioni delle osservazioni eseguite durante il periodo per il quale si può ritenere valido il detto valore medio  $r$ . In luogo di questo *run medio*, il prof. Lorenzoni introdusse <sup>(1)</sup> il *run* che chiameremo *attuale*, relativo ad ogni singola lettura, cioè semplicemente  $r = l_1 - l_2$ , oppure  $r = l_2 - l_1$ .

Dopo aver addotto alcune giustificazioni al suo processo e risposto ad eventuali obiezioni, il Lorenzoni, partendo dalla proporzione <sup>(2)</sup>

$$Al : l_2 - l_1 = l_1 : F - (l_2 - l_1),$$

giunse alla lettura corretta di *run*

$$\lambda = \frac{l_1 + l_2}{2} - \frac{l_2 - l_1}{2} + \frac{l_2 - l_1}{F - (l_2 - l_1)} \left( \frac{l_1 + l_2}{2} - \frac{l_2 - l_1}{2} \right),$$

la quale formola coincide con la (a) di Weineck e con quelle di Albrecht quando si facciano le opportune sostituzioni di lettere e di segni.

<sup>(1)</sup> Ved. *Determinazioni di azimut ecc.*, R. Comm. geod. ital., Padova, 1891.

<sup>(2)</sup> Secondo la premessa ipotesi sul senso della rotazione delle vite e delle graduazioni del tamburo, e del cerchio, il quarto termine deve essere scritto  $F - (l_2 - l_1)$  invece che  $F + (l_2 - l_1)$  come nella Memoria del Lorenzoni.

Da questa formola, tanto il Lorenzoni quanto l'Abetti <sup>(1)</sup> passarono a trovare la correzione da applicarsi alla somma  $l_1 + l_2$ :

$$(3) \quad \Delta(l_1 + l_2) = -(l_2 - l_1) + \frac{l_2 - l_1}{F} (l_1 + l_2).$$

Colla formola (3) il Lorenzoni ha calcolato una tabella a due argomenti  $l_2 - l_1$  e  $l_1 + l_2$ , valevole per un caso speciale di  $F$ , dalla quale per ogni coppia di valori di questi due argomenti si deduce a colpo d'occhio il valore numerico della correzione  $\Delta(l_1 + l_2)$  in centesimi di secondo.

Il prof. Abetti ha dato nella sua Memoria un'altra tavola valevole per il caso suo speciale di  $F = 240''$ , formata secondo la formola, ricavata dalla (3),

$$\Delta(l_1 + l_2) = c(l_2 - l_1) \quad \text{ove} \quad c = \frac{-20 + n}{20},$$

e dove  $n$  indica un numero di decine variabile da 0 a 40.

La tabella (data a pag. 36) fornisce, con argomenti  $l_1 + l_2$ , il coefficiente  $c$ , col quale è facile avere poi il prodotto  $c(l_2 - l_1)$  dopo aver rilevato a vista la differenza  $l_2 - l_1$ .

6. Sia con la tabella del Lorenzoni, sia con quella dell'Abetti, si trova dunque la correzione di *run* da applicarsi alla somma delle due letture. Visto che occorre una tabella speciale per ogni strumento di graduazione diversa, e che si aveva infine a che fare con numeri un po' troppo grandi (dovendo ridurre tutto a decimi di secondo), e che per risparmiare interpolazioni sia pur facili occorre ricorrere a tabelle molto estese, io ho pensato se era possibile di risparmiare tempo e lavoro cercando una tabella per la correzione alla media delle due letture <sup>(2)</sup>.

Partendo dalla formola (avverto che adopero la differenza  $l_1 - l_2$  invece che  $l_2 - l_1$ )

$$\lambda = \frac{l_1 + l_2}{2} + \frac{l_1 - l_2}{2} - \frac{l_1 - l_2}{F + (l_1 - l_2)} \left( \frac{l_1 + l_2}{2} + \frac{l_1 - l_2}{2} \right),$$

essendo  $\Delta\left(\frac{l_1 + l_2}{2}\right) = \lambda - \frac{l_1 + l_2}{2}$ , si trova che

$$\Delta\left(\frac{l_1 + l_2}{2}\right) = \frac{l_1 - l_2}{2} - \frac{l_1 - l_2}{F + (l_1 - l_2)} \left( \frac{l_1 + l_2}{2} + \frac{l_1 - l_2}{2} \right);$$

dalla quale, ponendo  $\frac{1}{F + (l_1 - l_2)} = \frac{1}{F} \left( 1 - \frac{l_1 - l_2}{2} \right)^{-1}$ , sviluppando in

<sup>(1)</sup> Ved. Pubblicazioni del R. Osserv. di Arcetri, fasc. 7.

<sup>(2)</sup> Ved. G. A. Favaro, *Sulla flessione del piccolo meridiano Bamberg del R. Osservatorio di Torino*, Atti della R. Accad., XLVIII, 1912; e *Sulla flessione del c. m. Reichenbach*, ibid., XLVIII, 1912-13.



serie e trascurando i termini di ordine superiore al primo in  $l_1 - l_2$ , si ha:

$$\begin{aligned} \Delta \left( \frac{l_1 + l_2}{2} \right) &= \frac{l_1 - l_2}{2} - \frac{l_1 - l_2}{F} \frac{l_1 + l_2}{2} \\ (4) \qquad \qquad \qquad &= \left( \frac{1}{2} - \frac{l_1 + l_2}{2} \frac{1}{F} \right) (l_1 - l_2). \end{aligned}$$

Di fronte alle formole di Weineck ed Albrecht, questa ha il vantaggio, comune colle formole date dai proff. Lorenzoni e Abetti, di essere più facilmente riducibile in tabella (quando si adopera il *run* attuale) che con argomenti  $l_1 - l_2$  e  $\frac{l_1 + l_2}{2}$  dà subito la correzione di *run*; quanto alla esattezza, già nelle mie Note ho fatto rilevare che questa formula dà valori sensibilmente differenti soltanto quando la differenza  $l_1 - l_2$  supera un limite abbastanza elevato che non deve mai essere raggiunto nelle osservazioni.

Di fronte poi alla formola di Lorenzoni e Abetti, questa ha il vantaggio di permettere una tabella, che con metà numeri, e disposta nel modo che risulta subito dalla unita tabella, essa può servire anche per cerchi di graduazione diversa, poichè basta sostituire alle colonne estreme contenenti  $\frac{1}{2}(l_1 + l_2)$  i numeri che si ottengono a partire da 0".0 con progressione aritmetica, adottando per differenza il quoziente della divisione per 100 del numero F dei secondi micrometrici contenuti in due tratti successivi del cerchio, o altro simile semplice ripiego.

7. Se nella formola (4) [e analogamente si può dire delle formole (2) e (3)] si considera il caso in cui  $\frac{l_1 + l_2}{2} = \frac{F}{2}$ , si vede che la correzione è *nulla*, e che invece si ha una correzione *massima* negativa o positiva,  $\pm(l_1 - l_2)$ , rispettivamente per  $\frac{l_1 + l_2}{2} = 0$  e per  $\frac{1}{2}(l_1 + l_2) = F$ , e che quindi la correzione di essa è per una metà dell'intervallo positiva e, per l'altra metà, negativa.

Siccome questa correzione viene applicata alla media, così si scorge che nel 1° caso di  $\frac{1}{2}(l_1 + l_2) = \frac{F}{2}$ , cioè quando lo zero micrometrico è proprio nel mezzo fra i due tratti di divisione, la media delle letture ai due tratti resta inalterata, ed essa dà così un valore che è indipendente dalla grandezza del *run*; la *precisione della lettura micrometrica dipende dalla precisione delle due puntate  $l_1$  e  $l_2$ .*

Nel 2° caso, in cui  $\frac{1}{2}(l_1 + l_2) = 0$ , cioè quando lo zero micrometrico viene a trovarsi proprio sul tratto che chiamerò ancora precedente, o ad esso vicinissimo, la correzione alla media (la quale correzione è in questo



caso *massima negativa*) riduce il valore della media a quello della prima puntata, restando senza alcuna influenza la seconda puntata; e così la *precisione della lettura micrometrica* dipende unicamente dalla *precisione della prima puntata*  $l_1$ .

TABELLA che dà le correzioni per il passo del micrometro (*run*) alla media delle due letture fatte ai due tratti divisori del cerchio comprendenti lo zero micrometrico. — [In questa tabella è  $F = 180''$ ; e la differenza della progressione aritmetrica è  $1''.8$ ].

| $\frac{l_1 - l_2}{\frac{1}{2}(l_1 + l_2)}$ | 1"   | 2"   | 3"   | 4"   | 5"   | 6"   | 7"   | 8"   | 9"   | $\frac{l_1 - l_2}{\frac{1}{2}(l_1 + l_2)}$ |
|--------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------------------------------|
| 0.0                                        | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 2.50 | 3.00 | 3.50 | 4.00 | 4.50 | 180.0                                      |
| 1.8                                        | .49  | 0.98 | 1.47 | 1.96 | 2.45 | 2.94 | 3.43 | 3.92 | 4.41 | 178.2                                      |
| 3.6                                        | .48  | .96  | 1.44 | 1.92 | 2.40 | 2.88 | 3.36 | 3.84 | 4.32 | 176.4                                      |
| 5.4                                        | .47  | .94  | 1.41 | 1.88 | 2.35 | 2.82 | 3.29 | 3.76 | 4.23 | 174.6                                      |
| 7.2                                        | .46  | .92  | 1.38 | 1.84 | 2.30 | 2.76 | 3.22 | 3.68 | 4.14 | 172.8                                      |
| 9.0                                        | .45  | .90  | 1.35 | 1.80 | 2.25 | 2.70 | 3.15 | 3.60 | 4.05 | 171.0                                      |
| 10.8                                       | .44  | .88  | 1.32 | 1.76 | 2.20 | 2.64 | 3.08 | 3.52 | 3.96 | 169.2                                      |
| 12.6                                       | .43  | .86  | 1.29 | 1.72 | 2.15 | 2.58 | 3.01 | 3.44 | 3.87 | 167.4                                      |
| 14.4                                       | .42  | .84  | 1.26 | 1.68 | 2.10 | 2.52 | 2.94 | 3.36 | 3.78 | 165.6                                      |
| 16.2                                       | .41  | .82  | 1.23 | 1.64 | 2.05 | 2.46 | 2.87 | 3.28 | 3.69 | 163.8                                      |
| 18.0                                       | .40  | .80  | 1.20 | 1.60 | 2.00 | 2.40 | 2.80 | 3.20 | 3.60 | 162.0                                      |
| 19.8                                       | .39  | .78  | 1.17 | 1.56 | 1.95 | 2.34 | 2.73 | 3.12 | 3.51 | 160.2                                      |
| 21.6                                       | .38  | .76  | 1.14 | 1.52 | 1.90 | 2.28 | 2.66 | 3.04 | 3.42 | 158.4                                      |
| .                                          | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .                                          |
| .                                          | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .                                          |
| .                                          | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .                                          |
| .                                          | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .                                          |
| .                                          | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .                                          |
| .                                          | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .                                          |
| .                                          | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .    | .                                          |
| 70.2                                       | .11  | .22  | .33  | .44  | .55  | .66  | .77  | .88  | .99  | 109.8                                      |
| 72.0                                       | .10  | .20  | .30  | .40  | .50  | .60  | .70  | .80  | .90  | 108.0                                      |
| 73.8                                       | .09  | .18  | .27  | .36  | .45  | .54  | .63  | .72  | .81  | 106.2                                      |
| 75.6                                       | .08  | .16  | .24  | .32  | .40  | .48  | .56  | .64  | .72  | 104.4                                      |
| 77.4                                       | .07  | .14  | .21  | .28  | .35  | .42  | .49  | .56  | .63  | 102.6                                      |
| 79.2                                       | .06  | .12  | .18  | .24  | .30  | .36  | .42  | .48  | .54  | 100.8                                      |
| 81.0                                       | .05  | .10  | .15  | .20  | .25  | .30  | .35  | .40  | .45  | 99.0                                       |
| 82.8                                       | .04  | .08  | .12  | .16  | .20  | .24  | .28  | .32  | .36  | 97.2                                       |
| 84.6                                       | .03  | .06  | .09  | .12  | .15  | .18  | .21  | .24  | .27  | 95.4                                       |
| 86.4                                       | .02  | .04  | .06  | .08  | .10  | .12  | .14  | .16  | .18  | 93.6                                       |
| 88.2                                       | .01  | .02  | .03  | .04  | .05  | .06  | .07  | .08  | .09  | 91.8                                       |
| 90.0                                       | 0.00 | .00  | .00  | .00  | .00  | .00  | .00  | .00  | .00  | 90.0                                       |

NB. — Il segno è eguale a quello di  $l_1 - l_2$  per  $\frac{l_1 + l_2}{2} < \frac{F}{2}$ , ed è opposto per  $\frac{l_1 + l_2}{2} > \frac{F}{2}$ .

Nel 3° caso, in cui  $\frac{1}{2}(l_1 + l_2) = F$ , cioè quando lo zero micrometrico viene a trovarsi proprio sul tratto che chiamerò ancora susseguente, o ad

esso vicinissimo, la correzione alla media (la quale correzione è in questo caso *massima positiva*) riduce il valore della media a quello della seconda puntata, nessuna influenza recandovi la prima puntata; e così *la precisione della lettura micrometrica dipende unicamente dalla precisione della seconda puntata  $l_2$* .

Sono poi da rilevare i seguenti fatti:

Facendo la media di due letture allo stesso tratto divisorio, viene diminuito soltanto l'errore di puntata.

Facendo la media delle puntate ai due tratti divisorii comprendenti lo zero micrometrico, si viene ad eliminare in parte l'errore di divisione, in parte l'errore di puntata e in parte l'errore di *run*, quest'ultimo completamente, quando lo zero micrometrico trovasi nella regione centrale dell'intervallo fra i due tratti.

Facendo la media delle letture ai due tratti comprendenti lo zero micrometrico, e applicando a detta media la correzione per il *run medio*, si viene a diminuire gli errori di puntata e di divisione, e ad eliminare quello di *run*; applicando invece a detta media la correzione per il *run attuale*, l'eliminazione e la diminuzione degli errori è subordinata alla posizione relativa dello zero micrometrico rispetto ai due tratti divisorii che lo comprendono.

Se dunque si conosce il *run medio* [cioè quello computato da una determinazione fatta con numerose osservazioni e in tutte le regioni del cerchio in modo da eliminare gli errori di puntata e quelli di divisione, quindi affatto indipendente dal valore attuale della differenza  $l_1 - l_2$ ], ha ragione di esistere qualunque correzione ad esso dovuta e a qualunque distanza lo zero micrometrico si trovi dai due tratti divisorii. In questo caso basta fare la media delle puntate ai due tratti ed applicarvi la correzione di *run*; questa correzione è assolutamente necessaria quando il *run medio* non si sia potuto, con l'aggiustamento, avere così piccolo da poter essere considerato minore o eguale all'errore di puntata.

Se invece si prende in considerazione il *run attuale*, cioè la differenza  $l_1 - l_2$ , si deve vedere quando torni più opportuno, allo scopo di avere una più esatta lettura, fare la sola media delle letture ai due tratti, oppure tener conto della correzione di *run*, oppure fare la media di due letture allo stesso tratto.

In relazione all'ultimo dei fatti precedentemente rilevati, possiamo aggiungere che, quando l'errore di *run* sia ridotto al minimo, così che possa ritenersi dell'ordine dell'errore di puntata, l'influenza dell'errore di puntata sarà sempre superiore o, al più, eguale all'influenza dell'errore di *run*: nei riguardi quindi di questi due errori, parrebbe di dover concludere che fosse buon consiglio quello di fare sempre la media di due letture, o delle letture ai due tratti, oppure di due letture allo stesso tratto, secondo che lo

zero micrometrico si trovi nelle vicinanze della parte centrale fra i due tratti, o nelle vicinanze di un tratto. Che se si prende in considerazione anche l'errore di divisione, ancor meglio si vedrà in questo caso l'opportunità di attenersi il più possibile alla media delle letture ai due tratti.

Parrebbe dunque di dover concludere in generale, quando si tratti di *run attuale*, nei seguenti consigli pratici, lasciando a ciascun osservatore il criterio di applicarli ai singoli casi secondo la loro adattabilità, con riguardo alla grandezza degli altri errori d'osservazione e, in ispecie, di quello di puntata col cannocchiale collegato al cerchio:

*Quando lo zero micrometrico trovasi sopra un tratto divisorio del cerchio, o vicinissimo ad esso, sarà opportuno di fare due puntate sullo stesso tratto e fare la media di queste due puntate, qualunque possa essere l'errore di run attuale.*

*Quando lo zero micrometrico è ad eguale o quasi eguale distanza dai due tratti divisorii, sarà opportuno di puntare ai due tratti e fare senza altro la media delle due puntate, qualunque sia l'errore di run attuale.*

*Quando lo zero micrometrico è un po' distante dai tratti divisorii, e quando le differenze  $l_1 - l_2$  risultino inferiori agli errori di puntata, sarà opportuno di puntare ai due tratti e fare la media delle due puntate.*

*Quando lo zero micrometrico è un po' distante dai tratti divisorii, e quando non sia stato assolutamente possibile di aggiustare il microscopio micrometrico in modo da avere differenze  $l_1 - l_2$  di ordine inferiore od almeno eguale all'errore di lettura, così che si possa attribuire al run una forte differenza  $l_1 - l_2$ , sarà opportuno di applicare la correzione del run alla media delle letture ai due tratti.*

*Quando si ha motivo per credere che una forte differenza  $l_1 - l_2$  debba attribuirsi ad errore di divisione del cerchio, sarà opportuno di fare la media delle puntate ai due tratti divisorii.*

Fisica. — *La scrittura delle vibrazioni acustiche per mezzo dell'elettrometro bifilare del Wulf.* Nota del dott. GIUSEPPE GIANFRANCESCHI, presentata dal Socio P. BLASERNA <sup>(1)</sup>.

L'uso dell'elettrometro bifilare come oscillografo fu suggerito dallo stesso Wulf <sup>(2)</sup>, il quale dimostrò anche come l'istrumento corrispondeva alle condizioni che, secondo il Blondel, si richiedono perchè un oscillografo tracci esattamente le oscillazioni rapide <sup>(3)</sup>. Lo stesso autore accenna anche alla

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 26 luglio 1918.

<sup>(2)</sup> T. Wulf, *Nouvel électromètre pour charges statiques*, Annales de la Société scientifique de Bruxelles, tom. XXXI, 2 partie.

<sup>(3)</sup> T. Wulf, *L'électromètre bifilaire et ses applications*. Relation à la Société scientifique de Bruxelles (Louvain, Imprimerie F. e R. Centerik), 1910, pp. 74 e segg.

applicazione che se ne può fare per scrivere le vibrazioni sonore, prodotte avanti ad un microfono; ma questo problema non era stato finora, per quanto io sappia, nè studiato nè applicato.

*Il metodo.* — Il metodo consiste sostanzialmente in questo: la corrente di un microfono si fa passare nel primario di un forte rocchetto di Ruhmkorff senza interruttore; le variazioni di resistenza del microfono si trasformano così in variazioni di potenziale ai morsetti del secondario. Queste variazioni si possono studiare e scrivere mediante l'elettrometro bifilare, collegando questo con uno dei poli del rocchetto, mentre l'altro polo è collegato con la terra.

*L'oscillografo.* — L'elettrometro del Wulf consta, come è noto, di due fili sottilissimi, connessi insieme alle due estremità, e nella parte superiore applicati ad uno stilo metallico isolato e fisso nella cassa metallica che racchiude i fili, e inferiormente tesi con un peso o con un filo elastico di quarzo fisso nella base della cassa metallica. Quando si comunica una carica al conduttore superiore, i due fili si allontanano fra loro e prendono un aspetto fusiforme. L'allontanamento dei fili è, entro un campo che va dai 20 volta fino ai 300 o ai 400 volta, sensibilmente proporzionale al potenziale.

L'apparecchio porta due conduttori laterali posti in vicinanza dei fili in modo tale che comunicando ai conduttori una determinata carica, i fili stessi risultano caricati per induzione. Questo permette di ottenere deviazioni di senso opposto quando si comunicano ai fili cariche di segno opposto: e quindi un potenziale alternato produrrà nei fili movimenti oscillatorii intorno alla posizione di equilibrio. I due fili, quando sono esattamente disposti, si muovono sempre simmetricamente intorno all'asse mediano del loro fuso in modo che il movimento di uno è l'immagine speculare di quello dell'altro.

Lo spostamento dei fili viene osservato per mezzo di un microscopio diretto verso la parte centrale del fuso dei due fili. Questi appariscono nel campo del microscopio come due tratti rettilinei paralleli verticali. Per la scrittura dei movimenti il microscopio funziona da apparecchio di proiezione. Il campo luminoso circolare che ne risulta, viene limitato ad una sottile fessura luminosa orizzontale, nella quale i due fili sono ridotti a due punti oscuri, che sulla fessura stessa si muovono con oscillazioni longitudinali. Allora, facendo scorrere verticalmente dinnanzi a questa fessura una lastra o un foglio sensibile, si può scrivere il moto ondulatorio risultante.

*Studi preliminari.* — Importava di conoscere separatamente il modo di funzionare dell'oscillografo che adoperavo, del microfono, del rocchetto, e infine il funzionamento complessivo.

Per l'oscillografo cominciai dalla scrittura delle curve della corrente alternata della città, collegando direttamente con l'elettrometro uno dei fili di corrente. Le curve che ottenni furono sottoposte ad analisi. Mi servivo,



per questo, dell'analizzatore armonico della casa « Coradi » di Zurigo, che possiede questo ufficio del corista, e che può dare, i primi sei coefficienti della serie di Fourier. Le curve della corrente alternata a 50 volta diedero all'analisi risultati pienamente concordanti con quelli che si conoscevano per altra via; ma le curve della corrente a 100 volta accusano l'esistenza di un secondo armonico che nella corrente non poteva esistere. Fra le cause che si potevano assegnare alla presenza di questo armonico, una era la non buona ortogonalità delle due direzioni: quella del moto oscillatorio del punto considerato dei fili dell'elettrometro, e quella del moto traslatorio della lastra fotografica. Il quesito mi porse occasione di studiare l'influenza di questo errore; il risultato a cui giunsi, e che fu pubblicato in una Nota presentata a questa R. Accademia dei Lincei (<sup>1</sup>), fu questo: che se le due direzioni  $y$  del moto oscillatorio ed  $x$  di quello traslatorio non sono perfettamente ad angolo retto ma ammettono un errore  $\alpha$ , e precisamente formano un angolo eguale a  $90^\circ - \alpha$ , allora un moto sinusoidale semplice, la cui curva sarebbe del tipo

$$y = \text{sen } x,$$

si trasforma nell'altro del tipo

$$y = \text{sen } x - \frac{\alpha}{2} \text{sen } 2x.$$

Nel caso presente, l'ampiezza del secondo armonico era troppo grande per potersi attribuire ad errore di ortogonalità.

Un'altra causa probabile era la tensione dei fili. Nell'elettrometro che adoperavo, i fili sono tenuti distesi da un filo di quarzo fissato ad arco nella base dello strumento. È dunque una tensione elastica: e perciò, all'allontanarsi dei fili fra loro per effetto di una carica, la tensione cresce. La variazione periodica della tensione all'estremità di una corda elastica, come è noto, introduce appunto un secondo armonico nella vibrazione principale. E che tale fosse appunto il fenomeno del caso presente potè esser dimostrato dal fatto che, facendo variare la tensione, come l'apparecchio permette, si poteva accrescere o diminuire ad arbitrio l'intensità del secondo armonico. Nelle curve della corrente a 50 volta l'ampiezza della oscillazione dei fili era abbastanza piccola, e perciò non si rendeva sensibile la variazione di tensione.

La scrittura di queste curve di corrente mostrò dunque che non conveniva tender troppo i fili, nè adoperare l'elettrometro per oscillazioni molto ampie.

Per ciò che riguardava l'uso del microfono, mi sembrò sufficiente la prova, che si poteva fare, della fedeltà e della purezza dei suoni. Mi parve

(<sup>1</sup>) *L'errore di ortogonalità nella scrittura di moti periodici*, Rend. d. Acc. dei Lincei, vol. XXII, serie 5<sup>a</sup>, pag. 24.



molto soddisfacente il microfono Angelini che possiede appunto queste qualità e, di più, anche una forte sensibilità.

L'influenza del trasformatore lasciava dubbi sulla conservazione dei rapporti delle ampiezze per vibrazioni di frequenze varie. Per studiare sperimentalmente l'influenza della frequenza, ho proceduto così. Ho scritto dapprima le vibrazioni dovute a due canne d'organo di diversa altezza, alimentate da una corrente d'aria di intensità costante ed eguale nei due casi. Ma le dimensioni molto diverse delle due canne rendono troppo difficile di mantenere l'eguaglianza della pressione.

Son ricorso perciò all'uso di due coristi, l'uno di 72 v. s., l'altro di 360 v. s. Facevo vibrare un corista avanti al microfono, e sullo stesso foglio fotografico in cui facevo scrivere le vibrazioni dell'elettrometro, facevo anche cadere quelle di un filo metallico connesso con uno dei rebbi del corista. Il rapporto fra l'ampiezza di queste vibrazioni che mi misuravano l'intensità del suono prodotto, e quella delle vibrazioni dell'oscillografo, mi rappresentava un « coefficiente di trasformazione ». Si richiede che questo coefficiente resti costante. Ebbene: adoperando successivamente i due coristi, di cui il secondo dava il quinto armonico dell'altro, ponendoli esattamente alla stessa distanza dal microfono e adoperando lo stesso filo metallico, ho ottenuto la piena eguaglianza dei due coefficienti per quanto lo permetteva la esattezza delle misure, cioè fino ai decimi di millimetro per vibrazioni che andavano dai due agli otto millimetri. E, precisamente, le vibrazioni dei fili dell'elettrometro risultarono, nelle esperienze, esattamente il doppio di quelle del rebbo del corista.

Finalmente, per l'uso complessivo del microfono, del rocchetto e dello oscillografo, ricorsi allo studio della riproduzione di suoni semplici. Facevo vibrare un corista dinanzi al microfono. La corrente del microfono passava per il primario del rocchetto. Un polo del secondario a terra, l'altro all'elettrometro. Le curve ottenute sono esattamente delle sinusoidi semplici entro i limiti stessi nei quali sono semplici i suoni del corista, e nei quali è possibile l'analisi, cioè trascurando armonici la cui ampiezza sia inferiore ad un centesimo dell'ampiezza del suono fondamentale. In qualche punto le curve presentano delle rapide deformazioni che durano per qualche vibrazione, e riprendono poi l'andamento regolare. Queste sono evidentemente dovute ad un assettamento dei granuli del microfono. In ogni modo, si distinguono subito le vibrazioni deformate per il movimento dei granuli, e le vibrazioni che seguono riprendono esattamente tutte le caratteristiche delle precedenti.

Adoperai coristi di varie altezze, e in nessun caso ho riscontrato l'introduzione di alcun armonico. Ciò vuol dire che nel campo sperimentato non si fanno sentire vibrazioni estranee. Del resto, il Wulf ha dimostrato che col suo elettrometro si può andare anche al di là di 1000 vibrazioni complete al secondo, senza che le vibrazioni proprie dei fili si facciano sentire.

*Applicazione del metodo alle curve vocali.* — Compiute queste ricerche preliminari, che mi sembravano aver dato risultati soddisfacenti, ho applicato il metodo allo studio delle curve vocali. Mandavo nel microfono la corrente di due pile Grenet di media grandezza. Una corrente più forte sarebbe stata dannosa pel microfono che adoperavo. Il rocchetto era dei più grandi che avevo a disposizione, e capace di una scintilla di 30 cm. di lunghezza all'incirca. In queste condizioni, parlando innanzi al microfono con voce ordinaria (quella intensità che si suol tenere parlando in una piccola scuola), si hanno già vibrazioni molto sensibili. La sensibilità del sistema

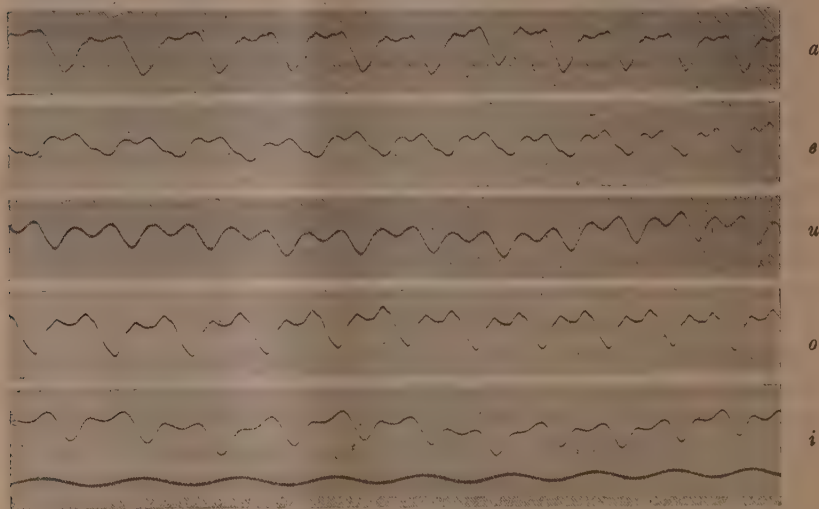


FIG. 1. — Studio delle vocali. Le 5 vocali cantate nella stessa nota  $do_2$ .

è tale che si ottengono vibrazioni ben visibili anche facendo schioccare le dita dinanzi al microfono. Naturalmente, vengono facilmente scritti anche i movimenti meccanici comunicati al microfono; bisogna quindi evitarli mentre si vogliono scrivere curve vocali. Le curve venivano scritte fotograficamente, ora sulla carta sensibile avvolta in un cilindro, ora su lastre che cadevano verticalmente davanti alla fessura. Nella carta si ha una linea bianca su fondo scuro; nella lastra, una linea trasparente.

Mi limito a dare qui un esempio delle curve ottenute, rimandando ad altro tempo il parlare dei risultati ottenuti per lo studio delle vocali e delle consonanti. La fig. 1 rappresenta le 5 vocali *a e u o i* cantate sulla stessa nota  $do_2$ , ed è la riproduzione di curve ottenute su lastre; la fig. 2 rappresenta la consonante *b* ed è la riproduzione di una curva ottenuta su carta. La consonante era pronunciata nelle sillabe *aba*.

Per ciò che riguarda i vantaggi che può avere questo metodo sugli altri adoperati fin qui, mi pare che il principale consista nella sensibilità del sistema. Questo permette di scrivere facilmente la voce ordinaria di conversazione, anche senza avvicinarsi al microfono. Con ciò si evita l'alterazione che subisce il timbro nel dare alla voce una forza esagerata, ed evita la influenza delle trombe di risonanza. Inoltre, se si considera la complicazione

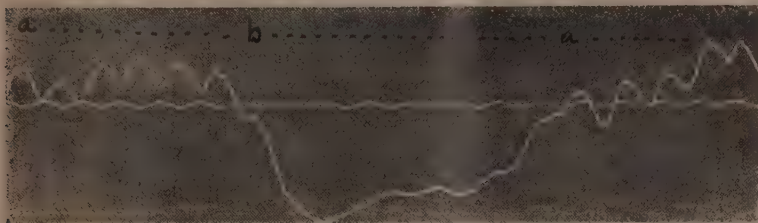


FIG. 2. — Studio di una consonante muta (esplosiva sonora).

che, nel metodo che oggi è più in uso, porta l'ingrandimento meccanico delle vibrazioni ottenute dalla membrana del fonautografo, il dispositivo nel caso presente è, relativamente, molto semplice.

**Chimica.** — *Nuovo procedimento per l'analisi elettrolitica dei metalli bianchi da cuscinetti* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. I. COMPAGNO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER <sup>(2)</sup>.

L'analisi elettrolitica di quei metalli bianchi per cuscinetti, nei quali predomina lo stagno, non ostante le numerose ricerche in proposito, presenta notevoli difficoltà tecniche che ne possono compromettere l'esattezza, ed, in ogni modo, date le lunghe manipolazioni che essa esige, non può, il più delle volte, riuscire così spedita come è desiderabile in pratica.

Nei metalli bianchi in parola, lo stagno è associato, in proporzioni variabili, ad antimonio e rame, ed è accompagnato, talvolta, da altri elementi come piombo, arsenico, ferro, zinco, nichel, ecc., introdotti per frode, o contenuti, come impurezze, nei metalli su detti.

La ricerca e il dosaggio di questi diversi componenti si suole per lo più eseguire secondo il metodo già proposto da A. Classen <sup>(3)</sup>, e di cui si deve una descrizione molto particolareggiata a R. Belasio <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico dell'Istituto Sperimentale delle Ferrovie dello Stato.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 12 agosto 1913.

<sup>(3)</sup> Quantit.: anal. d. Elektrolyse, V Aufl., pag. 306 (1908).

<sup>(4)</sup> Ann. Lab. Chim. Gabelle, vol. VI, pag. 285.

Purtuttavia, avuto riguardo alle numerose e difficili filtrazioni e lavaggi, come anche alla durata della precipitazione con acido solfidrico, il metodo in parola è tutt'altro che sollecito.

D'altra parte, per la durata piuttosto lunga della deposizione elettrolitica dello stagno, di solito si ottengono, per questo elemento, valori più elevati; e del resto, poichè il metodo si applica ad un peso di lega di solo mezzo grammo, si può, per questo solo fatto, incorrere, anche per gli altri elementi della lega, in errori non sempre lievi.

Avendo avuto frequenti occasioni di analizzare i detti metalli e di conoscere da vicino le difficoltà testè cennate, ho potuto man mano elaborare dei *modi di separazione* più vantaggiosi di quelli finora descritti, ed in questa Nota riferisco appunto sopra un nuovo procedimento per la loro analisi elettrolitica, il quale, pur offrendo ogni garanzia di esattezza, risulta in pratica molto semplice e speditivo.

*Intacco della lega.* — Gr. 1 di lega, in trucioli, posta in bicchiere da 150 cmc., coperto con vetro d'orologio, s'intacca, a temperatura ordinaria, con cmc. 20 di acido nitrico (d. 1.4), e, dopo alcune ore di contatto, si riscalda a bagno-maria bollente per 30 minuti circa. Passano così in soluzione il rame, nonchè il piombo, l'arsenico, il ferro, ecc., eventualmente presenti, mentre lo stagno e l'antimonio restano indietro allo stato di acidi meta-stannico e meta-antimonico, nei quali, nonostante il più accurato lavaggio, restano sempre incluse piccole quantità di nitrato di rame<sup>(1)</sup>.

*Determinazione del rame, del piombo, ecc.* — Diluito il liquido acido ad un volume di 80-90 cmc., lo si filtra, *con molta cautela*, a *pressione leggermente ridotta*<sup>(2)</sup>, raccogliendo il precipitato, senza perdite, sopra un piccolo disco di carta da filtro ben aderente alla piastrina di porcellana, e, dopo lavaggio con acqua calda leggermente acidulata con acido nitrico, si travasa il filtrato (il cui volume ascende a 300-350 cmc.) in un bicchiere da 400 cmc., e si evapora fino ad un volume di 200 cmc. circa, per il che non si deve separare dal liquido nessuna traccia di sostanza insolubile<sup>(3)</sup>. Indi si riporta, con acqua, al volume di 300 cmc., e si determina il rame ed eventualmente il piombo, col metodo consueto.

Catodo: elettrodo reticolato di Winkler; anodo: cilindretto a rete.

(1) Per la determinazione di queste piccole quantità, che, per un grammo di lega, ammontano per lo più a 6 mgr. di rame metallico, vedi oltre, a pag. 223.

(2) Vedi nota seguente.

(3) Se la filtrazione degli acidi meta-stannico e meta-antimonico non si esegue con le debite cautele, passano nel filtrato tenuissime particelle di precipitato, le quali si rendono percettibili solo con lo svaporamento del liquido, riunendosi allora in piccoli fiocchi bianchi. È però necessario assicurarsi, con la detta prova, che la filtrazione sia stata fatta senza perdite.



Nel liquido da cui si sono separati i detti metalli, dopo conveniente concentrazione, si ricercano, ed eventualmente si dosano, l'arsenico, il ferro, lo zinco, ecc. con i metodi noti, ed in ciò si ha anche un vantaggio, rispetto al metodo di Classen, secondo il quale le ricerche, ora cennate, debbono eseguirsi con saggio separato.

*Separazione dell'antimonio dallo stagno.* — Il precipitato di acidi meta-stannico e meta-antimonico, leggermente inquinati, come dissi, da nitrato di rame, si fanno passare, senza perdite, insieme col filtro, in un bicchiere da 250 cmc. di forma alta (su cui si lavano accuratamente la piastrina di porcellana e l'imbuto) <sup>(1)</sup>, e si svapora quindi il liquido a bagno di sabbia fino ad un volume di 20 cmc. circa.

Dopo ciò, il liquido, in cui sono sospesi i detti acidi, viene reso leggermente alcalino con qualche goccia di idrato sodico, e quindi addizionato di 80 cmc. di monosolfuro sodico ( $d = 1,225$ ), di  $\frac{1}{2}$  grammo circa di cianuro potassico, quantità sufficiente a riportare in soluzione la piccola quantità di solfuro di rame precipitatosi dapprima.

Si fa bollire alcuni minuti, si lavano le pareti del bicchiere con 25 cmc. di acqua, e, dopo raffreddamento, si sottopone il liquido all'elettrolisi, impiegando gli elettrodi da me descritti in una precedente Nota <sup>(2)</sup>, per il dosaggio dell'antimonio, ed una corrente dell'intensità di 0,15 ampères.

Dopo una notte, la separazione dell'antimonio e delle piccole quantità di rame, dallo stagno, è completa; si lava il deposito di  $Sb + Cu$  sul catodo, successivamente con acqua e con alcool; si dissecca in stufa ad  $80^{\circ}$ , e dal peso di esso si ricava quello dell'antimonio per differenza, eseguendosi la *determinazione del rame* nel modo seguente:

Il deposito metallico sul catodo s'intacca, a caldo (in bicchiere da 200 cmc., di forma alta), con 10 cmc. circa di acido nitrico diluito (1:2) addizionato di circa gr. 0,3 di acido tartarico, ed il liquido acido, aggiunto delle acque di lavaggio del catodo, si svapora a bagno-maria sino a secchezza; si riprende il residuo con 20 cmc. di acqua, si alcalinizza con idrato sodico e si aggiungono 1-2 cmc. di soluzione al 10 % di tartrato sodico-potassico, e gr. 0,3 circa di glucosio.

Si riscalda indi all'ebollizione, si raccoglie su filtro, dopo pochi minuti di riposo, il precipitato di ossidulo di rame, e, dopo lavaggio, lo si tratta, senza che lo si stacchi dal filtro, con 10 cmc. di acido nitrico diluito (1:2); la soluzione, ulteriormente diluita con acqua (a 150 cmc. circa) ed aggiunta

<sup>(1)</sup> Per asportare dall'imbuto la piccola quantità di precipitato che vi resta aderente, ho trovato opportuno di tapparlo, dalla parte interna, con una bacchettina di vetro rivestita di caucciù, introdurvi 3-4 cm. di acqua, e stropicciare le pareti dell'imbuto con un'altra bacchettina analoga. Naturalmente, il lavaggio va ripetuto 2-3 volte.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, 21, 478 (1912).



di 2 cmc. di acido solforico concentrato, si sottopone all'elettrolisi, impiegandosi gli elettrodi di Winkler, ed una corrente dell'intensità di 0,3 ampères.

Dopo circa 3 ore, il rame è completamente depositato; il peso così ottenuto va aggiunto a quello trovato nella soluzione nitrica della lega, mentre, deducendolo dal peso di  $\text{Sb} + \text{Cu}$ , primitivamente depositati, si ricava il *peso dell'antimonio* <sup>(1)</sup>.

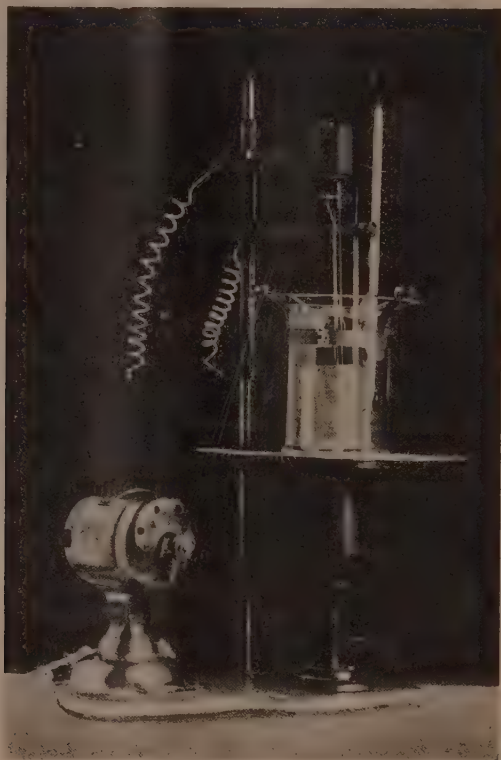


FIG. 1.

*Determinazione dello stagno.* — Il liquido che proviene dalla separazione elettrolitica dell'antimonio aggiunto delle acque di lavaggio del catodo.

<sup>(1)</sup> Questo risultato, benchè ottenuto per differenza, è affatto esente di errore, come ho potuto sempre constatare nelle numerose *determinazioni dirette di antimonio* eseguite sulle stesse leghe, secondo il procedimento da me descritto nella mia Nota, precedentemente citata.

Colgo questa occasione per riferire, rispetto a tale procedimento, alcune lievi modificazioni che l'esperienza mi ha mostrato vantaggiose: Invece di un bicchiere da 300 cmc., è più conveniente usarne uno da 250 cmc., di forma alta, mentre, al contrario, per l'acqua da aggiungersi, si mostra più opportuno il volume di 35 cmc. anzichè di 25. Per ciò che

in bicchiere da 600 cmc.<sup>(1)</sup>, coperto con vetro d'orologio, si riscalda quasi all'ebollizione, e quindi, mediante imbuto a rubinetto, vi si fanno arrivare, *con molta cautela*, 120 cmc. di acido cloridrico ( $d = 1,19$ ).

Si fa bollire fintantochè il solfuro di stagno, dapprima precipitatosi, è completamente decomposto; si riduce allora il liquido a piccolo volume, si scalda ancora qualche minuto con poche gocce di acqua ossigenata, e, dopo



FIG. 2.

aggiunta di acido ossalico puro (gr. 20) e conveniente diluizione (fino a 500 cmc.), si porta all'elettrolisi.

riguarda l'elettrolisi, è poi consigliabile di far depositare anzitutto, per digestione a blando calore, i solfuri insolubili, mantenendo, in seguito, l'anodo immerso nel precipitato ed il catodo un po' al di sopra di quest'ultimo.

Un'ora prima di sospendere l'elettrolisi, si agiterà infine l'elettrolito con una bacchettina di vetro. Con queste lievi modificazioni, il procedimento si applica in modo soddisfacente anche quando si abbia un precipitato molto abbondante di solfuri, per es. alle leghe col 70-75 % di piombo.

(<sup>1</sup>) Il volume del liquido non deve superare 400-450 cmc.; diversamente, se ne evapora una parte.

Per le determinazioni elettrolitiche di stagno, le quali, come è noto, vanno eseguite a 60°-65° C., ho sempre fatto uso di un apparecchio, da me ideato, che, senza essere così delicato come il maggior numero di quelli adoperati a questo fine, è, per la sua semplicità, meno costoso, e si presta anche bene alle determinazioni elettrolitiche, in genere, che debbano eseguirsi a caldo e con elettrodi rotanti <sup>(1)</sup>.

L'asta del sostegno, la quale è in parte di vetro, in parte di ottone, porta un anello che sostiene il voltmetro, e due bracci che reggono gli elettrodi.

In uno di tali bracci è montato un sistema di piccole puleggie che permettono di dare, ad uno qualsiasi degli elettrodi, un movimento rotativo più o meno rapido, trasmesso da un apposito motore fissato alla base del sostegno.

Alla estremità superiore di questo è poi adattato un braccio, più sottile, smontabile, a cui va sospeso il termometro, nel caso di elettrolisi fatte a caldo.

Per evitare eventuali dispersioni di liquido, durante la rotazione dell'elettrodo, il voltmetro è coperto da un vetro d'orologio che si può solidamente fissare con viti, ed attraverso al quale passano gli elettrodi ed il termometro.

Il vetro d'orologio è tagliato a mezzo, e le due metà sono raccordate con un po' di carta gommata.

Per le determinazioni di stagno l'anodo (rotante) è costituito da un filo di platino della lunghezza di 35 cm. e della sezione di 1 mm., avvolto a spirale, mentre il catodo è in rete di rame (200 maglie per cmq.), alta cm. 6,5 e lunga cm. 16, piegata in forma di cilindro. Esso è sostenuto da un robusto filo, pure di rame, di cui la parte compresa fra l'orlo superiore della rete ed il braccio del sostegno è protetta dalle evaporazioni acide dell'elettrolito, mediante un sottile cannello di vetro.

Con una corrente della intensità di 2 amp. e della tensione di 3, 4-3, 6 volts, la separazione dello stagno è completa in circa 2 ore; mentre, con una corrente di 7 amp. e di 5,5-5,6 volts, lo stagno può venire separato in poco più di mezz'ora <sup>(2)</sup>.

I depositi riescono bene aderenti e di ottimo aspetto <sup>(3)</sup>.

(1) L'apparecchio che descrivo, e che ho adoperato nelle mie esperienze, è stato costruito dalla Ditta A. Carosi e figlio, via Panisperna, 78, Roma.

(2) La temperatura più opportuna è, come si disse, quella di 60°-65°, epperò, di tanto in tanto, conviene aggiungere all'elettrolito acqua calda, per mantenere il volume pressochè costante; per l'agitazione dell'elettrolito basta imprimere all'anodo una velocità di 500-600 giri al minuto.

(3) Per pulire il catodo, lo si tiene immerso in acido cloridrico conc. fino a quando l'effervescenza è quasi cessata, per il che bastano pochi minuti. Con una breve immersione, quindi, in una miscela di acido solforico conc., acido nitrico conc., ed acqua (parti eguali), il catodo riacquista subito lo splendore metallico. Si lava successivamente con acqua e con alcool, e si dissecca in stufa a 80°.

Chimica. — *La struttura del 3.nitroso.2.fenilindolo* (<sup>1</sup>). Nota II del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI (<sup>2</sup>).

PARTE SPERIMENTALE.

*Azione dell'ioduro etilico sul sale sodico del nitrosofenilindolo.* — Alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio aggiunsi il peso corrispondente ad una molecola di nitrosofenilindolo: ottenuta una sospensione omogenea del sale sodico, la feci bollire a ricadere con ioduro etilico, impiegandone un lieve eccesso oltre il peso equimolecolare. Quando il liquido ebbe acquistato reazione neutra, distillai completamente l'alcool e ripresi il residuo con acqua. L'olio rosso-bruno separatosi stentando a cristallizzare, lo separai dal liquido acquoso estraendo con etere e filtrai la soluzione eterea, che teneva sospesa una piccola quantità di nitrosofenilindolo inalterato. Cacciato poi tutto il solvente per distillazione, il residuo seccato nel vuoto con acido solforico venne ripreso con etere di petrolio: decantato questo da una piccolissima quantità di resina bruna, che rimane indisciolta, la soluzione venne trattata con nero animale ed infine concentrata fortemente. I cristalli che si separano son prismi allungati di color rosso aranciato, riuniti in gruppi a stella; purificati più volte dallo stesso solvente, nel quale si sciolgono facilmente a caldo, ma assai meno a freddo, fusero a 42°. Per l'analisi il prodotto venne seccato nel vuoto su acido solforico.

I. Gr. 0.1986 di sostanza dettero gr. 0,5604 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1042 di H<sub>2</sub>O

II. " 0,1746 " " " cc. 16,6 di N a 13° e 753 mm.

In cento parti.

|   | Trovato |       | Calcolato C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O |
|---|---------|-------|------------------------------------------------------------|
|   | I       | II    |                                                            |
| C | 76,95   | —     | 76,80                                                      |
| H | 5,88    | —     | 5,60                                                       |
| N | —       | 11,24 | 11,20                                                      |

Qualche volta da soluzioni, sempre in etere di petrolio, non molto concentrate il prodotto cristallizza lentamente in prismetti rombici tozzi e brillanti, di color rosso anche più intenso degli antecedenti e di questi un po' meno solubili; seccati all'aria, essi fondono a 61° in liquido torbo: verso 100° il fuso comincia a svolgere bollicine gassose, e verso 110°-115° diviene com-

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R Istituto di studi superiori di Firenze.

(<sup>2</sup>) Pervenuta all'Accademia il 31 luglio 1913.



pletamente limpido. Gr. 0,1265 di tale prodotto, seccato all'aria, venne portato a peso costante a 100°: il suo peso diminuì di gr. 0,0047, ed infine al contatto di una traccia della sostanza analizzata si rapprese in una massa cristallina, che fondeva a 42° in liquido chiaro. È evidente che i cristalli p. f. 61° contengono solvente di cristallizzazione: anche dall'alcool si ottengono cristalli con solvente di cristallizzazione.

*Azione dell'ioduro etilico sul sal d'argento del nitrosifenilindolo.* —

Preparai il sale d'argento per doppia mutua decomposizione del sale sodico del nitrosifenilindolo con nitrato d'argento in proporzioni equimolecolari. Il sale argentario secco, sospeso in alcool assoluto, viene addizionato a freddo di qualcosa più del peso equimolecolare di ioduro di etile: si nota un lieve riscaldamento, che per quantità notevoli dei reagenti va moderato raffreddando ed il liquido va colorandosi in aranciato via via che il sal d'argento si decolora. Occorre lasciare a sè a temperatura ordinaria il recipiente sempre collegato col refrigerante a ricadere e solo dopo qualche tempo si completa la reazione riscaldando a b. m. Cacciato allora completamente l'alcool dalla soluzione filtrata, si riprende il residuo con etere di petrolio. Esso lascia indietro pochissimo prodotto non ben cristallino, che venne trascurato; la soluzione trattata con nero animale dette infine, dopo forte concentrazione, cristalli identici in tutto a quelli del derivato stesso ottenuto dal sale sodico. Purificati per l'analisi da etere di petrolio vennero seccati nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0,2030 di sostanza dettero cc. 19,8 di N a 17° e 751 mm.

In cento parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{18}H_{14}N_2O$ |
|---|---------|----------------------------------|
| N | 11,34   | 11,20                            |

La sostanza analizzata fondeva a 42° anche mescolata col prodotto ottenuto dal sale sodico.

*Riduzione dell'etere etilico del nitrosifenilindolo.* — A gr. 0,75 di prodotto sciolti in alcool, venne unita polvere di zinco in leggero eccesso e successivamente a poco a poco, agitando in corrente d'acqua, gr. 1 di acido acetico glaciale diluito con un po' d'alcool. Quando la soluzione si fu completamente decolorata, la filtrai per separarla dal miscuglio inorganico, e, diluirla con eccesso d'acqua, asciugai alla pompa i fiocchi azzurrognoli che in tal modo si separarono, li lavai con acqua ed una volta secchi li cristallizzai da benzolo. Ottenni così squamette madreperlacee colorate lievissimamente in viola, che fondevano a 177°, con tutte le altre proprietà descritte da E. Fischer per l'amminofenilindolo.

Gr. 0,0958 di sostanza dettero cc. 11,4 di N a 18° e 750 mm.

In cento parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2$ |
|---|---------|---------------------------------|
| N | 13,77   | 13,46                           |



*Azione del calore sul nitrosofenilindolo.* — Riscaldando con precauzione in un tubo da assaggio su fiamma libera del nitrosofenilindolo, si osserva, che improvvisamente la massa entra in fusione e subito dal liquido bruno si svolgono gas e vapori rossicci pesanti in piccola quantità: una cartina amidojodurata tenuta immersa nell'aria sovrastante al liquido inazzurrisce: si svolgono cioè anche ossidi di azoto.

Allo scopo di esaminare i prodotti solidi della decomposizione tuffavo dei tubi d'assaggio, contenenti piccole porzioni di nitrosofenilindolo, in un bagno di lega mantenuto fra 270° e 280°. Cessato lo sviluppo gassoso, li tiravo fuori dal bagno e, una volta raffreddati, ripresi tutti insieme i residui, olii vischiosi bruni, con benzolo a caldo; trattai la soluzione intensamente colorata in bruno violaceo con nero animale e la concentrai fortemente. Si ottengono così cristallini tozzi quasi incolori, solubilissimi in benzolo a caldo, assai a freddo, molto solubili anche a freddo in cloroformio, acetone ed etere acetico, poco in ligroina ed etere solforico anche a caldo. Dalle acque madri benzoliche cacciai allora tutto il benzolo e ripresi con etere: si sciolse una sostanza fortemente colorata in bruno violaceo, che per evaporazione del solvente non ha cristallizzato nè venne ulteriormente esaminata: quanto al prodotto rimasto indietro esso era pure fortemente colorato in bruno, non ben cristallino, nè riuscii ad ottenerne altre porzioni della sostanza separatasi dal benzolo.

Questa venne purificata cristallizzandola da ligroina (p. eb. 100°-110°), impiegando nuovamente un po' di carbone animale; ma gli aghi raggruppati a stella che ne ottenni, erano ancora colorati in rosa vinato, e solo per successive cristallizzazioni dall'alcool, nel quale, una volta che siano abbastanza puri, si sciolgono molto a freddo, si presentarono in prismi allungati brillanti od aghi fini setacei (a seconda della rapidità del raffreddamento), quasi del tutto incolori, col punto di fusione costante a 156°.

Gr. 0,0985 di sostanza dettero cc. 11 di N a 19°,3 e 751 mm.

In cento parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$ |
|---|---------|----------------------------------|
| N | 12,89   | 12,61                            |

*Azione di cloruro di benzoile sull'o.aminobenzonitrile.* — Preparai l'o.aminobenzonitrile secondo le indicazioni di P. Friedländer e Dinesmann<sup>(1)</sup>, ed ho impiegato per le esperienze un prodotto, che fondeva a 50° (gli autori citati assegnano ad esso il p. f. 50-51°).

Gr. 2 ca. di tale composto sciolti in etere secco, dopo l'aggiunta di gr. 2,4 di cloruro di benzoile e di gr. 1,2 di carbonato potassico, vennero bolliti a ricadere per un'ora: occorre munire il refrigerante all'estremità opposta

<sup>(1)</sup> Monatshefte, 19, pag. 627.

di un tubo a cloruro di calcio od a potassa. Dopo ciò, cacciato completamente l'etere, ripresi il residuo con acqua e stemperai bene in mortaino la massa cristallina, resa pastosa da cloruro di benzoile inalterato, con soluzione di carbonato sodico in fino a che divenne polverosa. Allora l'asciugai alla pompa e lavai bene con acqua; infine cristallizzai da alcool, fino ad ottenerlo col punto di fusione costante, il prodotto, che si presentò a seconda della rapidità del raffreddamento, in bei prismi schiacciati ed allungati, brillanti ed incolori, o in aghi lunghi fini e setacei, che fondono a  $156^{\circ}$ .

Gr. 0,1814 di sostanza dettero cc. 20,1 di N a  $23^{\circ}$  e 748 mm.

In cento parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$ |
|---|---------|----------------------------------|
| N | 12,58   | 12,61                            |

Il prodotto analizzato, in mescolanza con quello ottenuto dal nitrosofenilindolo per azione del calore, fonde ancora senza prima rammollire a  $156^{\circ}$ . L'identità dei caratteri fisici dei due prodotti trova riscontro nell'identità dei caratteri chimici, giacchè ambedue presentano il medesimo seguente comportamento rispetto agli acidi, dimostrandosi costituiti da un'unica sostanza.

*Azione di acido cloridrico diluito sulla sostanza p. f.  $156^{\circ}$ .* —

Gr. 0,5 di prodotto vennero bolliti a ricadere per un'ora in 10 cc. di alcool portati con acqua a 20 cc., cui avevo aggiunto una diecina di gocce di acido cloridrico concentrato. Dal liquido, che sciolse rapidamente il composto, comincio presto a separarsi una sostanza cristallina incolora; infine, il liquido avendo mantenuto reazione acida, distillato via completamente l'alcool, agguinsi un po' d'acqua e carbonato sodico tanto da ottenere reazione alcalina; raccolsi su filtro alla pompa i cristalli e li lavai con acqua. Il prodotto purificato da alcool, nel quale si scioglie assai poco a freddo, si presenta in aghetti fini, incolori, che, in tubetto a punto di fusione di vetro normale, fondono a  $216^{\circ}$  in liquido un po' torbo, che divien limpido intorno a  $220^{\circ}$  e svolge gas (vapor d'acqua): in tubetti di vetro usuale, forse a causa della maggiore alcalinità di esso, il prodotto rammollisce diversi gradi innanzi.

Gr. 0,1699 di sostanza dettero cc. 17,6 di N a  $23^{\circ},5$  e 745 mm.

In cento parti:

|  | Trovato | Calcolato $C_{14}H_{12}N_2O_2$ |
|--|---------|--------------------------------|
|  | 11,69   | 11,66                          |

*Azione del pentacloruro di fosforo sul nitrosofenilindolo.* — Il nitrosofenilindolo in polvere finissima vien sospeso in etere secco in modo che il liquido si conservi ancora assai mobile; quindi, agitando e tenendo raffreddato il recipiente, si aggiunge a piccole porzioni un peso di pentacloruro di fosforo da 3 a 4 volte quello del nitrosofenilindolo che si adopera: in seguito a tale aggiunta il nitrosoderivato si impasta col cloruro di

fosforo, colorandosi in rosso come la soluzione eterea. Si lascia tutto a sè chiudendo il recipiente con tubo a cloruro di calcio e tenendolo dapprima immerso in molta acqua fredda: dopo alcune ore tutta la sospensione eterea si è trasformata in una pappa di aghi rosso cinabro (essi fondono poco nettamente a  $170^{\circ}$ , con sviluppo gassoso). Si tiene poi a temperatura ordinaria per due giorni circa, ed infine, collegato il recipiente con un refrigerante a ricadere e raffreddandolo bene, si aggiunge dell'acqua prima a goccia a goccia, poi a poco a poco, fino a farne un buono strato sul fondo del recipiente. Si lascia nuovamente a sè infino a che l'ossicloruro di fosforo abbia reagito tutto con l'acqua: si van formando intanto nell'etere dei cristalli bruno-verdognoli, che non fondono ancora a  $270^{\circ}$  e son costituiti probabilmente da cloridrato della chinazolina. Si separano per filtrazione i liquidi dalla massa cristallina lavando questa prima con un po' d'etere ed infine bene con acqua. La soluzione acquosa, fortemente acida, separata dallo strato etereo in separatore a rubinetto, per trattamento con carbonato sodico in lieve eccesso dà un precipitato, che per il solito è un miscuglio di due sostanze, che si separano bene con soluzione diluita di soda caustica intiepidendo a b. m. La sostanza, che in tal modo si scioglie, precipitata con anidride carbonica od acido acetico è incolora; quella che resta indisciolta è una polvere cristallina, rossiccia, in quantità non grande e che non venne ulteriormente esaminata: così pure non ho terminato le ricerche sul residuo dall'evaporazione dello strato etereo, che venne lavato bene con acqua e dette, per distillazione del solvente, un olio rosso: ho trovato però intanto che quest'ultimo, trattato con soluzione acquoso-alcolica diluita di soda caustica, fornì un'altra porzione della sostanza incolora, identica a quella sopra accennata. Di essa quasi esclusivamente si ottiene trattando sempre con soda diluita i cristalli bruno-verdognoli prima separati dal miscuglio delle soluzioni acquosa ed eterea, precipitandola poi dalla soda come è detto sopra.

Purificate tutte insieme le diverse porzioni di prodotto incolore da alcool, nel quale esso si scioglie assai poco a freddo, non molto all'ebollizione, il derivato si presentò in aghi fini, lunghi, di splendore setaceo ed incolori, col p. f.  $234^{\circ}$ - $235^{\circ}$ .

I. Gr. 0,1940 di sostanza dettero gr. 0,5381 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0819 di  $\text{H}_2\text{O}$

II. " 0,1608 " " cc. 18 di N a  $24^{\circ}$  e 749 mm.

In cento parti:

|   | Trovato |       | Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ |
|---|---------|-------|--------------------------------------------------------------|
|   | I       | II    |                                                              |
| C | 75,64   | —     | 75,67                                                        |
| H | 4,73    | —     | 4,50                                                         |
| N | —       | 12,68 | 12,61                                                        |

*Azione dell'ioduro di metile sulla sostanza p. f.  $234^{\circ}$ - $235^{\circ}$ .* — Aggiunsi gr. 1 di prodotto alla soluzione di gr. 0,11 di sodio in 10 cc. d'alcool asso-

luto già preparata in un tubo; dopo aver bollito a ricadere per qualche tempo, vi introdussi gr. 0,80 di joduro di metile, dentro un tubetto da assaggio lungo in modo che i liquidi non si mescolassero altro che inclinando assai il tubo. Chiuso infine questo con la fiamma alla soffieria, mescolai i liquidi e tenni in stufa a 120° per 4 ore. Dopo raffreddamento travasai il liquido in una bevuta, cacciai a b. m. tutto l'alcool e ripresi il residuo con acqua in eccesso. Si separò così una sostanza bianca, cristallina, che asciugai alla pompa, lavai con acqua e sciolsi in ligroina bollente. Purificando la sostanza da tal solvente si separarono aghetti finissimi, incolori, in gruppi, e cristalli tubolari rinfrangenti pure incolori, a seconda delle concentrazioni e della rapidità del raffreddamento: puri per l'analisi fondono a 131°-132°. Gr. 0,1989 di sostanza dettero cc. 20,9 di N a 23° e 745 mm.

In cento parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{15}H_{12}N_2O$ |
|---|---------|----------------------------------|
| N | 11,88   | 11,86                            |

Oltre agli altri caratteri identici a quelli assegnati ad essa da A. Weddige, presenta anche il sapore lievemente amaro da lui già notato.

*Azione del cloruro di benzoile sulla sostanza p. f. 234°-235°.* — Gr. 0,67 di prodotto sciolti a freddo in 5 cc. di piridina, dopo l'aggiunta di un peso equimolecolare più un leggero eccesso di cloruro di benzoile, vennero scaldati in tubo chiuso a 100° per 3 ore, ma ne riottenni solo prodotto inalterato <sup>(1)</sup>.

*Azione di cloruro di zinco sul nitrosofenilindolo.* — Il nitrosofenilindolo in polvere fine ed in porzione di 4 a 5 gr. ciascuna veniva macinato rapidamente con 3 a 4 volte il suo peso di cloruro di zinco, fino ad ottenere un miscuglio omogeneo. Questo, introdotto in palloncini, veniva scaldato in bagno ad olio: fra 195° e 205° la massa entra in fusione, con svolgimento di gas e di vapori pesi di odore penetrante. Tenevo ancora due o tre minuti nel bagno intorno a 200° la massa semifluida di color bruno, movendo il palloncino per renderla omogenea e completare la reazione, ed infine, cessato lo sviluppo di gas e lasciatala raffreddare, riprendevo con acqua.

Stemperando la massa in mortaino con acqua resa lievemente acida con acido cloridrico, ottenevo fiocchi bruni che ben lavati e secchi vennero ripresi con molto alcool bollente. Da questo rimane indietro un pulviscolo carbonioso, che ho trascurato, e la soluzione alcoolica bruna trattata con nero animale per concentrazione e raffreddamento dà pagliette minute di colore paglierino, in quantità di  $\frac{1}{5}$  circa del peso di nitrosofenilindolo impiegato. La sostanza è poco solubile in alcool anche all'ebollizione, assai più in benzolo a caldo, poco a freddo, pochissimo solubile in acqua bollente da cui

(<sup>1</sup>) Cfr. Keller, Centralblatt (1904), II, 1315.



cristallizza in aghetti corti e fini colorati sempre in paglierino. La soluzione alcoolica presenta una fluorescenza che varia di tonalità dall'azzurro-violaceo al verdognolo. Per la determinazione di azoto la sostanza, purificata da alcool, fondeva a  $229^{\circ}$  ca.; per la determinazione di carbonio e idrogeno, cristallizzata fino a p. f. sensibilmente costante da benzolo, fondeva a  $227^{\circ}$ - $228^{\circ}$ . Questa leggera differenza nei punti di fusione dipende probabilmente anche dal fatto che è assai difficile separare il composto puro da altri prodotti a punto di fusione assai vicino, che si formano contemporaneamente e che ho isolato solo in parte ed in così piccola quantità che non ho potuto esaminarli. Così pure non ho ancora finito di studiare l'olio bruno, che si ottiene concentrando fortemente le acque madri alcooliche del prodotto p. f.  $228^{\circ}$  ca., e da cui con ligroina bollente isolai una sostanza cristallina giallognola, che greggia fondeva verso  $100^{\circ}$ .

- I. Gr. 0,1989 di sostanza (p. f.  $227^{\circ}$ - $228^{\circ}$ ) dettero gr. 0,5488 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0848 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 II. Gr. 0,1618 di sostanza (p. f.  $229^{\circ}$  ca.) dettero cc. 18 di N a  $20^{\circ}$ .5 e 748 mm.

In cento parti:

|   | Trovato |       | Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ |
|---|---------|-------|--------------------------------------------------------------|
|   | I       | II    |                                                              |
| C | 75,25   | —     | 75,67                                                        |
| H | 4,78    | —     | 4,50                                                         |
| N | —       | 12,73 | 12,61                                                        |

La sostanza è assai stabile al permanganato (reazione di Baeyer); si scioglie in alcali ed acidi diluiti, nè a freddo viene da essi alterata sensibilmente.

*Azione di acidi e di alcali diluiti sulla sostanza p. f.  $229^{\circ}$  ca.* — Un poco di prodotto venne bollito a ricadere per 5 ore ca. con lieve eccesso di acido solforico diluito (al 25 %): il liquido, colorato in giallo, venne poi trattato con carbonato sodico fino a neutralizzazione ed il precipitato che si forma, ben lavato con acqua, venne sciolto in alcool bollente. Per raffreddamento si ottennero aghetti sottili giallo-pallidi, che, rieristallizzati ripetutamente da alcool, si conservarono di tale colore e fusero infine a  $221^{\circ}$ - $222^{\circ}$ : essi contengono circa l'1,5 % d'azoto in più del calcolato per la formula  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Le prime acque madri alcooliche di essi concentrate dettero aghi fini, lunghi e setacei, quasi incolori: purificati ancora da alcool per l'analisi, l'ottenni incolori col p. f.  $234^{\circ}$ , del tutto identici a quelli del prodotto p. f.  $234^{\circ}$ - $235^{\circ}$  ottenuto dal nitrosifenilindolo con pentacloruro di fosforo; anche mescolati con essi fondevano alla medesima temperatura senza rammollire.



Gr. 0,1143 di sostanza dettero cc. 13 di N o 24°,2 e 746 mm.

In cento parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$ |
|---|---------|----------------------------------|
| N | 12,82   | 12,61                            |

Il composto di partenza (p. f. 229° ca.) anche bollito con soda caustica diluita al 15 % per un'ora circa, precipitando poi con acido acetico, dà un miscuglio analogo all'antecedente e dal quale separai facilmente la sostanza p. f. 234°, identica a quella ottenuta con acido solforico diluito ed analizzata.

Comunico con tutto riserbo i risultati di queste ultime esperienze intorno all'azione del cloruro di zinco sul nitrosifenilindolo poichè sono ancora in corso; esse verranno completate prossimamente.

Chimica. — *Ricerche sulla scissione degli aminoacidi racemici per mezzo di acidi attivi* <sup>(1)</sup>. Nota I di AMEDEO COLOMBANO e GIUSEPPE SANNA, presentata dal Socio L. BALBIANO <sup>(2)</sup>.

Data la debole funzione chimica di comportamento che presentano gli aminoacidi, è noto, come per la maggior parte di quei composti fra essi che, contenendo atomi di carbonio asimmetrici, la teoria fa prevedere scindibili nelle due forme otticamente attive, non vengano utilizzati i metodi classici più frequentemente adoperati per lo sdoppiamento dei composti racemici nei loro antipodi ottici, e come per essi sia necessario ricorrere a degli artifizi speciali per riuscire più facilmente e meglio nello scopo.

Così il Fischer nei suoi estesissimi studi sugli aminoacidi applicò per questi composti un procedimento speciale, col quale eliminando la funzione basica del gruppo aminico per introduzione di radicali acidi quali il benzoico, formico, acetico, ecc., e salificando in seguito i prodotti così ottenuti con basi otticamente attive, ottiene, per cristallizzazione frazionata, le forme antipode che si possono ottenere libere per azione degli alcali <sup>(3)</sup>.

F. Ehrlich <sup>(4)</sup> ottiene la separazione degli aminoacidi racemici, alanina, leucina, acido  $\alpha$ -aminovalerianico, facendoli fermentare in soluzione zuccherina ed ha così la l-alanina, la d-leucina e l'acido l-aminovalerianico.

Altro metodo di separazione è quello usato da Pope e Gibson <sup>(5)</sup> saturando le proprietà acide o le basiche di un aminoacido racemico, per metà

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto farmaceutico della R. Università di Cagliari.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia l'8 agosto 1913.

<sup>(3)</sup> B. 32, 2454 (1899).

<sup>(4)</sup> C. B. II, 501 (1906); Biochem. I, 8-31, 2 1/2.

<sup>(5)</sup> Trans. (1899), 75, 1066.

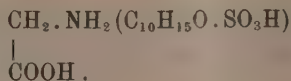
con una base od un acido inattivo, e nell'altra metà con un acido od una base otticamente attiva e non racemica: ottengono così la separazione di una delle due forme col composto inattivo e dell'altra con quello attivo.

Più recentemente Betti e Mayer <sup>(1)</sup> per lo sdoppiamento dell'acido  $\alpha$ -aminofenilacetico — scisso contemporaneamente dal Fischer facendone il formilderivato e quindi trattandolo con una base attiva, la cinconina <sup>(2)</sup>, e da F. Ehrlich <sup>(3)</sup> per parziale fermentazione dell'acido racemico — hanno usato due acidi attivi, il d.canfosolfonico, cioè, ed il d.bromocanfosolfonico, ottenendo, col primo, con ottimo rendimento, l'acido sinistrogiro e col secondo, pure con rendimento quasi teorico, l'acido destrogiro.

A noi non è sembrato del tutto privo d'interesse vedere come di fronte a questi acidi, che sono sostanze abbastanza attive e che oggi così vantaggiosamente sono adoperati per la scissione di composti racemici di natura chimica differente, si comportino gli aminoacidi più semplici, quali la glicocolla, l' $\alpha$ -alanina, la leucina, la tirosina: accertare, anzitutto, se si separano i sali corrispondenti ed in questo caso osservare se nella formazione di questi sali si verifica una differenza di solubilità che permetta di utilizzarli praticamente per la scissione degli aminoacidi racemici nei loro antipodi.

A questo scopo abbiamo fatto diversi tentativi, ma mentre per i primi due aminoacidi da noi sperimentati — la glicocolla e la  $\alpha$ -alanina — si ottiene in modo relativamente facile, la formazione dei sali dell'acido d.canfosolfonico, non altrettanto avviene per la leucina e la tirosina.

Se infatti si sciolgono, nella minor quantità di acqua, pesi equimolecolari di acido d.canfosolfonico e glicocolla, e si concentra la soluzione ottenuta nel vuoto, su acido solforico, cristallizza un composto che al microscopio si presenta in prismi allungati che fonde tra 165°-173°, molto igroscopico, solubile in alcool, meno solubile in etere e che è canfosolfonato di glicocolla,



All'analisi infatti:

Sostanza gr. 0,3110 : CO<sub>2</sub> gr. 0,5265; H<sub>2</sub>O gr. 0,2035

" " 0,3150 : N cc. 13,4 ; T. 17° ; H 758 mm.

|   | Trovato % | Calcolato per C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> NS ° |
|---|-----------|-------------------------------------------------------------------|
| C | 46,14     | 46,90                                                             |
| H | 7,27      | 6,84                                                              |
| N | 4,93      | 4,56                                                              |

<sup>(1)</sup> Gazz., 38, p. II, pag. 571 (1908).

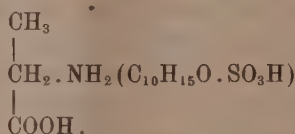
<sup>(2)</sup> B. 41, 1286 (1908).

<sup>(3)</sup> C. B. (1908), I, 1632.

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 10,664, di questo sale, osservata in tubo lungo 200 mm., manifesta una rotazione di  $+3^{\circ},134$  da cui

$$[\alpha]_D = +14^{\circ},69.$$

Ugualmente sciogliendo quantità equimolecolare di  $\alpha$ -alanina racemica e acido d.canfosolfonico in poca acqua distillata e concentrando nel vuoto, cristallizza col riposo, una sostanza bianca fusibile a  $105^{\circ}$ - $110^{\circ}$ , molto igroscopica, solubile in acqua ed in alcool, poco in etere acetico, acido acetico, acetone, benzolo, insolubile in etere e ligroina, solubile negli alcali e negli acidi nei quali si decompone, e che è il canfosolfonato di alanina:



Ha reazione fortemente acida, decompone i carbonati alcalini ed il carbonato di rame: riscaldata a b. m., anche a bassa temperatura, diventa facilmente sciropposa e non cristallizza che dopo molto tempo di riposo.

All'analisi:

Sostanza gr. 0,2494 ;  $\text{CO}_2$  gr. 0,4247 ;  $\text{H}_2\text{O}$  gr. 0,1727

" " 0,5643 ; N cc. 18,5 ; T  $14^{\circ}$  ; H 769 mm.

|   | Trovato % | Calcolato per<br>$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{NS} + 1\text{H}_2\text{O} \%$ |
|---|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| C | 46,43     | 46,01                                                                                     |
| H | 7,67      | 7,37                                                                                      |
| N | 3,90      | 4,12                                                                                      |

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 12,153 di questo sale, osservata in un tubo lungo 200 mm. dà una rotazione di  $+3,476$  da cui

$$[\alpha]_D^{18^{\circ}} = +14^{\circ},33.$$

Tuttavia però come era facile prevedere — dato il modo di separazione di questo sale — l'aminoacido ottenuto, decomponendo questo prodotto con ammoniacca alcoolica, è racemico ed il metodo perciò non può adoperarsi per lo sdoppiamento di questi composti nei loro antipodi ottici.

Uguali risultati si ebbero, sotto questo punto di vista anche modificando le condizioni sperimentali: agendo infatti sia su soluzioni concentrate o su soluzioni diluite, sia con un equivalente o  $1/2$  equivalente di acido attivo, usando come solvente l'acqua, acqua e alcool, alcool assoluto, alcool ed etere, operando nelle più svariate condizioni di temperatura, siamo sempre pervenuti allo stesso sale che per decomposizione dà l'aminoacido *racemico*.

Nè migliori risultati si ebbero sostituendo all'acido d.canfosolfonico il d.bromocanfosolfonico. Anche con questo acido, operando sulle più svariate condizioni, si ottiene sempre una sostanza sciropposa che all'analisi corrisponde al sale d'alanina, ma che non cristallizza neppure dopo lungo riposo, concentrazione o precipitazione con solventi diversi.

Come l'alanina, rispetto a questi acidi solfonici attivi, così pure si comporta la leucina.

Sciolta in pochi cc. cubici d'acqua la quantità calcolata di acido canfosolfonico, alla soluzione fu aggiunta la leucina calcolata ed il tutto riscaldato a bagnomaria all'ebollizione fino ad ottenere un miscuglio uniforme. La soluzione limpida filtrata tenuta per una notte a 0° non diede alcun deposito cristallino e solo dopo concentrazione e riposo nel vuoto, per lungo tempo, diede un deposito cristallino molto igroscopico che è però il sale dell'*aminoacido racemico*. Analogamente avviene per la tirosina.

Concludendo possiamo pertanto dire che neppure con questi acidi solfonici, che pure sono molto attivi, si riesce ad ottenere lo sdoppiamento degli aminoacidi racemici nei loro antipodi ottici.

Vedremo in una prossima Nota, come con essi si possa riuscire nello scopo, seguendo altra via.

Ci è grato ringraziare la gentile sig.<sup>na</sup> dott. Isabella Delitala per il pregevole aiuto datoci in queste ricerche.

**Chimica agraria.** — *Primi risultati della concimazione delle viti con solfato di manganese.* Nota di F. A. SANNINO e A. TOSATTI, presentata dal Socio A. MENOZZI <sup>(1)</sup>.

La scoperta della laccasi, fatta da Gabriele Bertrand, e l'ufficio notevole nell'azione ossidante da lui attribuita al manganese, di cui sono ricche le ceneri di quell'enzima <sup>(2)</sup>, c'indussero a studiare l'influenza della concimazione con un composto di manganese sulla composizione dell'uva e del vino corrispondente.

È noto che anche nell'uva, come in altri frutti, si trova dell'ossidasi, che può essere causa dell'intorbidamento del vino, dando luogo a quella che uno di noi ha chiamato *casse fisiologica*, per distinguerla dalla *casse patologica* dei vini di uve muffite, attaccate da *Botrytis cinerea* <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia l'8 agosto 1913.

<sup>(2)</sup> Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences, vol. 124, pag. 1022 (1907).

<sup>(3)</sup> F. A. Sannino, *Le alterazioni dei vini*, esaurito; id., *Trattato completo di enologia*, vol. 3°, in corso di stampa.



Concimando le viti con solfato di manganese, è supponibile che aumenti il contenuto di manganese nel vino, e che si possa così provocare sperimentalmente la casse fisiologica.

Le esperienze furono fatte in due anni successivi, nel 1907 e nel 1908, in una vigna di *Riesling italico* della R. Scuola Enologica di Conegliano.

Nel 1907 la concimazione fu fatta il 3 maggio, somministrando a ciascuna delle 20 viti dello esperimento gr. 30 di solfato di manganese, ossia la quantità, per Ea., di kg. 200. Il terreno della vigna, posta in collina, è argilloso siliceo, privo di calcare e ricco di ferro.

Durante il periodo di vegetazione nessuna differenza esteriore si riscontrò tra le viti concimate e quelle prossime, che dovevano funzionare da controllo.

La vendemmia, eseguita il 13 ottobre 1907, fornì i seguenti risultati:

|                                                      | Uva<br>per ceppo | Uva<br>per Ea. | Composizione del mosto |         |
|------------------------------------------------------|------------------|----------------|------------------------|---------|
|                                                      |                  |                | Glucosio               | Acidità |
| Viti di controllo . . . .                            | kg. 2.440        | kg. 16265      | 18.18                  | 5.92    |
| Viti concimate con solfato di<br>manganese . . . . . | " 3.600          | " 23997        | 16.00                  | 7.46    |

L'aumento di prodotto causato dal solfato di manganese fu davvero notevole: kg. 7722 per Ea. Molto probabilmente esso dipese, non solo dalla azione del manganese, ma pure da quella dei solfati portati nel terreno e che ebbero azione su altri componenti del terreno, ad es. i composti potassici, a beneficio della vite. Facendo uguale a 100 il prodotto delle viti di controllo per Ea., quello delle viti concimate con solfato di manganese risulta eguale a circa 147.

Il notevole aumento di prodotto, però, fu causa di diminuzione nella quantità di glucosio, e di aumento di acidi nel mosto.

I quattro vini furono assaggiati e analizzati nel marzo 1908. L'analisi venne fatta secondo i *metodi ufficiali* prescritti dal Ministero di agricoltura nel 1905.

Il manganese fu dosato col metodo Leclerc in uso per l'analisi delle ceneri delle piante e da noi adottato per i vini, salvo qualche piccola modificazione in seguito a diverse prove di orientamento.

Le ceneri di 250 c. c. di vino si riprendevano, una o più volte, con acido nitrico (densità 1,2) per scacciare i cloruri, avendo l'avvertenza, ogni volta, di tirare quasi a secco a bagno maria. Dopo si riprendeva il tutto con poca acqua e 10 c. c. di acido nitrico, e si faceva bollire. Poi si aggiungeva circa mezzo grammo di minio (biossido di piombo), continuando l'ebollizione ancora per qualche minuto. Dopo un po' di riposo si filtrava su amianto calcinato e si lavava con acido nitrico. Nel liquido filtrato, di colore violetto, si determinava l'acido permanganico mediante soluzione titolata di nitrato mercurioso.



Tutta l'uva raccolta dalle 20 viti concimate fu ammostata, e il mosto fu diviso in due parti uguali, di cui una fu messa a fermentare da sola e l'altra fu mescolata con la corrispondente quantità di bucce. Nello stesso modo si procedette con l'uva delle 20 viti di controllo. I quattro recipienti furono messi a fermentare nel termostato, perchè, trattandosi di piccole quantità di mosto o di uva, senza questa precauzione, non si ottiene vino, ma un liquido dolce e acetoso.

Nel quadro seguente si riassumono i risultati analitici dei vini del 1907:

*Composizione dei vini di Riesling-1907*

|                      | di viti non concimate<br>fermentato |              | di viti concimate con $\text{So}_4\text{Mn}$<br>fermentato |              |
|----------------------|-------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------|--------------|
|                      | in bianco                           | con le bucce | in bianco                                                  | con le bucce |
|                      | I.                                  | II.          | III.                                                       | IV.          |
| Alcool % in volume   | 6.30                                | 11.00        | 9.75                                                       | 9.70         |
| Acidità totale ‰ gr. | 6.00                                | gr. 5.32     | gr. 8.26                                                   | gr. 5.60     |
| Estratto a 100° " "  | 17.62                               | " 18.10      | " 16.78                                                    | " 18.47      |
| Ceneri " "           | 1.82                                | " 1.85       | " 1.08                                                     | " 1.92       |
| Manganese " milligr. | 1.8                                 | 2.0          | 4.5                                                        | 6.3          |
| Glucosio " gr.       | 76.0                                | —            | —                                                          | —            |

L'analisi dei vini conferma quella dei mosti, cioè l'influenza dannosa della concimazione col manganese sulla qualità del vino, prodotto in quantità ben maggiore di quella delle viti non concimate.

La concimazione aumenta il contenuto di manganese nel vino, e l'aumento è più sensibile con la fermentazione in presenza delle bucce. Avviene pel manganese l'opposto di quanto fu osservato pel ferro <sup>(1)</sup>, che diminuisce nei vini fermentati con le bucce.

Confrontando i due vini fermentati con le bucce, si vede che la concimazione aumenta esattamente di 2,5 il manganese nel vino di solo mosto; mentre aumenta di 2,3 nel vino fermentato con le bucce e proveniente da viti concimate con solfato di manganese.

Nei due controlli il manganese da noi trovato corrisponde alle quantità trovate dal Maumené; mentre nei vini di viti concimate esso sorpassa il massimo di 5 milligr. trovato da Paturel nei vini del Baujolais, provenienti da terreno ricco di manganese, e anche i 6 milligr. trovati nel vino di Romanèche <sup>(2)</sup>.

Le indagini sui vini furono completate con l'assaggio o degustazione e con la prova dell'aria.

<sup>(1)</sup> F. A. Sannino e A. Tosatti, *La concimazione della vite col solfato ferroso e la composizione del vino*. La Rivista (1910), n. 1.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. Nat. Agric. (1908), 78, VI, pag. 414.

I risultati dell'assaggio furono i seguenti:

*Controllo fermentato in bianco.* — Giallo, velato; odore vinoso buono, che però non è netto; sapore dolce di uva leggermente muffita.

*Controllo fermentato con le bucce.* — Giallo, velato, odore vinoso buono, sapore secco, tannico.

*Vino di viti concimate con manganese fermentato in bianco.* — Limpido, colore paglierino, odore di Marsala; sapore secco, fresco, frizzante.

*Vino di viti concimate con manganese fermentato con le bucce.* — Limpido, paglierino, odore leggero di idrogeno solforato; sapore secco, amarognolo, leggermente tannico, sano.

Di questi quattro vini era rimasto dolce il controllo fermentato in bianco, perchè l'uva delle viti non concimate conteneva diversi acini muffiti, e perciò il mosto risultò povero di composti azotati solubili, e, fermentato da solo, diede un vino dolce. Fermentato invece con le bucce, si ebbe fermentazione completa. Ma entrambi i controlli non divennero limpidi.

L'influenza del manganese sui caratteri del vino si è manifestata soltanto nel vino fermentato in bianco (III), che aveva odore di Marsala, o di Madera come direbbero i francesi, e che è segno di una più intensa ossidazione. Il vino fermentato con le bucce (IV), pur essendo il più ricco di manganese, non lasciava avvertire l'odore di Marsala, perchè mascherato dallo odore di idrogeno solforato, dovuto ad un po' di zolfo rimasto aderente alle bucce.

La *prova dell'aria* consiste nell'esporre il vino, contenuto in un bicchiere, all'aria per 12 o 24 ore. Tenuto conto dell'enorme sproporzione tra il piccolo volume di vino e quello enorme dell'aria, le ossidazioni in 12 o 24 ore sono complete. Noi però la facemmo durare 12 giorni, perchè in qualche caso l'ossidazione può ritardare; ma per evitare le conseguenze dell'evaporazione del vino, la prova si fece sotto una grossa campana in presenza di un grosso bicchiere pieno di acqua.

I due vini di viti non concimate (I e II) non furono esposti all'aria, perchè già ricchi di ossidasi, dovuta alla *Botrytis cinerea*, che aveva attaccato molti acini non separati dopo la raccolta. Furono invece esposti all'aria i due vini ottenuti dalle viti concimate con manganese:

*Vino di solo mosto.* — Colore giallo-chiaro, con lieve precipitato.

*Vino di mosto fermentato con le bucce.* — Colore giallo-aranciato.

Non essendosi verificato che un semplice ingiallimento, più accentuato nel vino più ricco di manganese, fu ripetuta la prova dell'aria, dopo avere aggiunto a ciascuno dei due vini gr. 2 di tannino per litro:

*Vino di solo mosto.* — Colore giallo-chiaro, precipitato amorfo.

*Vino di mosto fermentato con le bucce.* — Colore giallo-aranciato, intenso, torbido, con sostanza iridescente alla superficie. Sono questi i caratteri della *casse*, riprodotta in questo modo sperimentalmente.

L'esperienza di concimazione e di vinificazione fu ripetuta nel 1908. Le stesse viti del filare dell'anno precedente ebbero il 3 maggio gr. 30 di solfato di manganese per ciascuna. Durante il corso della vegetazione, nessuna manifestazione speciale si osservò sulle viti concimate.

La vendemmia fu fatta il 28 settembre 1908, con questi risultati:

|                                                      | Uva<br>per ceppo | Uva<br>per Ea. | Composizione del mosto |         |
|------------------------------------------------------|------------------|----------------|------------------------|---------|
|                                                      |                  |                | Glucosio               | Acidità |
| Viti di controllo . . . .                            | kg. 1.000        | kg. 6666       | 18.28                  | 7.57    |
| Viti concimate con solfato di<br>manganese . . . . . | " 1.500          | " 10000        | 18.20                  | 7.35    |

Per quanto riguarda l'influenza della concimazione sulla quantità del prodotto, nel 1908 si è avuto un aumento minore di quello avuto nel 1907, com'è stato minore il prodotto delle viti non concimate. Ma nella coltivazione della vite è un fatto normale quello di una produzione scarsa dopo una produzione abbondante: e forse se ne potrebbero attenuare le conseguenze per mezzo di concimazioni supplementari, da farsi nel corso della vegetazione dell'anno produttivo.

Essendo stato relativamente scarso l'aumento di prodotto dovuto alla concimazione con solfato di manganese, i mosti sono presso a poco della stessa composizione, con lieve aumento di zucchero e diminuzione di acidi a favore dei mosti delle viti non concimate.

#### *Composizione dei vini di Riesling-1908*

|                      | di viti non concimate<br>fermentato |              | di viti concimate con $\text{So}_4\text{Mn}$<br>fermentato |              |
|----------------------|-------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------|--------------|
|                      | in bianco                           | con le bucce | in bianco                                                  | con le bucce |
|                      | I.                                  | II.          | III.                                                       | IV.          |
| Alcool % in volume   | 10.83                               | 10.75        | 10.90                                                      | 11.00        |
| Acidità totale ‰     | gr. 7.27                            | gr. 6.75     | gr. 7.42                                                   | gr. 6.15     |
| Estratto a 100° " "  | 18.50                               | " 19.06      | " 18.72                                                    | " 19.10      |
| Ceneri " "           | 1.54                                | " 2.00       | " 1.62                                                     | " 2.10       |
| Manganese " milligr. | 0.64                                | 1.20         | 1.80                                                       | 2.40         |

I vini delle viti concimate con solfato di manganese, benchè provenienti da mosto un po' meno zuccherino del mosto delle viti non concimate, contengono una quantità alquanto maggiore di alcool. Mentre nei vini I e II la quantità di alcool in volume corrisponde a 0.60, nei vini III e IV corrisponde a 0.61. Il fatto si verifica anche per i vini del 1907, cosicchè devesi ritenere che la maggiore quantità di manganese sia causa di una maggiore

produzione di alcool o di una migliore utilizzazione dello zucchero, la qual cosa è in armonia con le deduzioni del Kayser e del Marchand <sup>(1)</sup>.

Il contenuto in manganese nei vini del 1908 è notevolmente minore di quello dell'anno precedente, non ostante che la concimazione sia stata ripetuta alle stesse viti. Inoltre si conferma il risultato dell'anno 1907, cioè la maggiore quantità di manganese nei vini fermentati con le bucce.

#### RISULTATI DELL'ASSAGGIO.

I. *Controllo fermentato in bianco.* — Limpido, paglierino, odore vinoso non molto intenso, sapore secco.

II. *Controllo fermentato con le bucce.* — Limpido, giallo, odore vinoso, sapore secco e tannico.

III. *Vino di viti concimate con manganese fermentato in bianco.* — Limpido, colore paglierino carico, odore di Marsala, sapore secco e acidulo.

IV. *Vino di viti concimate con manganese fermentato con le bucce.* — Limpido, colore giallo; odore come il precedente, meno intenso; sapore secco, leggermente tannico, amarognolo.

L'influenza del manganese sul colore e sull'odore del vino risulta, in questo assaggio, molto evidente.

#### RISULTATI DELLA PROVA DELL'ARIA.

I due vini di viti non concimate (I e II) si mantennero limpidi, senza cambiamento di colore, anche dopo parecchi giorni di esposizione all'aria. Invece i due vini di viti concimate (III e IV), pur mantenendosi limpidi, cambiarono di colore, presentando un lieve iscurimento o un odore intenso di Marsala. E anche questi sono segni di un'ossidazione, che nei vini più poveri di manganese non si verifica..

Queste ricerche devono essere continuate, allo scopo di provocare la casse fisiologica nei vini di uve nere; per stabilire ancora meglio i rapporti tra il contenuto di manganese, l'andamento della fermentazione alcoolica e la produzione dell'alcool; e finalmente per studiare la rapidità dell'invecchiamento in rapporto al contenuto di manganese.

(1) Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences (1907), tom. 144, pagg. 574 e 714.

**Cristallografia.** — *Comunicazione preliminare di uno studio cristallografico della Maucherite e della Placodina.* Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRÜVER (¹).

Nella presente Nota espongo i risultati ottenuti da uno studio cristallografico, fatto nel Laboratorio del R. Museo di Mineralogia di Monaco in Baviera, su alcuni esemplari di *Maucherite* e *Placodina* gentilmente forniti dal prof. P. v. Groth e dall'ing. W. Maucher, che vivamente ringrazio. Riferirò poi dettagliatamente le mie ricerche in una prossima pubblicazione.

La *Maucherite* è un nuovo minerale, recentemente scoperto dall'ing. W. Maucher negli schisti ramiferi di Eisleben in Turingia, della composizione  $Ni_3As_2$ . Su di esso si conosce solo una breve Nota di F. Grünling, comparsa nel *Centralblatt f. Min. ecc.*, 1913, n. 8, nella quale egli chiama il minerale col nome di *Maucherite*, e fa alcune considerazioni sui suoi caratteri esterni, sulla sua composizione chimica e sul suo giacimento. Manca per ciò sinora uno studio cristallografico del nuovo minerale, e a questo appunto provvede il presente lavoro. I cristalli da me studiati provengono tutti da Eisleben in Turingia, l'unica località sinora nota, e in generale si prestano a buone misure goniometriche. Da esse ottenni i seguenti risultati:

Sistema dimetrico:

$$a:c = 1:1,0780.$$

Forme osservate:

$$c\{001\}, t\{223\}, v\{443\}, l\{221\}, g\{552\}, h\{331\}, b\{441\}, q\{661\}.$$

|                                 | Spigoli misurati |                   |                    | Angoli calcolati    |
|---------------------------------|------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
|                                 | N.               | Limiti            | Medio              |                     |
| $t:c = (223):(001)$             | 1                | —                 | 46° 47'            | 45° 28'             |
| $v:c = (443):(001)$             | 2                | 64° 12' - 65° 14' | 64 43              | 63 48 $\frac{1}{2}$ |
| $l:c = (221):(001)$             | 1                | —                 | 72 35              | 71 50 $\frac{1}{2}$ |
| $g:c = (552):(001)$             | 3                | 74 24 - 75 34     | 75 9               | 75 18               |
| $h:c = (331):(001)$             | 10               | 77 12 - 78 1      | 77 40              | *                   |
| $b:c = (441):(001)$             | 2                | 81 0 - 81 3       | 81 1 $\frac{1}{2}$ | 80 41               |
| $q:c = (661):(001)$             | 2                | 82 56 - 84 15     | 83 35              | 83 45 $\frac{1}{2}$ |
| $h:h = (331):(\bar{3}\bar{3}1)$ | 5                | 87 5 - 87 56      | 87 21              | 87 23 $\frac{1}{2}$ |

(¹) Pervenuta all'Accademia il 27 agosto 1913.



Si distinguono due diversi tipi di combinazione: I) tipo tabulare secondo (001); II) tipo piramidale per prevalenza delle piramidi, specialmente della  $\{331\}$ , che è molto diffusa. Il primo tipo è il più frequente. Spesso si hanno anche geminati polisintetici di forma stellata. Da misure approssimative dell'angolo rientrante (001):(00 $\bar{1}$ ), che in alcuni casi è 114° ca., in altri 129°  $\frac{1}{2}$  ca., potei riconoscere la presenza di due diverse leggi di geminazione, rispettivamente una in cui è piano di geminazione la faccia di simbolo (111), l'altra che ha per piano di geminazione una faccia di simbolo (443) ed è la più diffusa.

La *Placodina* (*Nickelspeise*) è il composto  $\text{Ni}_3\text{As}_2$  ottenuto artificialmente nelle operazioni metallurgiche. Su di essa si ha uno studio cristallografico completo per opera del Braun <sup>(1)</sup>. Questi ha dimostrato che la *placodina* è dimetrica con  $a:c=1:1,125$ .

Io ho creduto utile di studiare alcuni cristalli di *Placodina*, che fanno parte della collezione dei prodotti metallurgici dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Monaco, per poterli paragonare a quelli di *Maucherite*. Otteni i seguenti risultati:

$$a:c=1:1,1185$$

calcolato dall'angolo (111):(001)=57°42', corrispondente a quello scelto dal Braun.

Forme osservate:

$c\{001\}$ ,  $t\{223\}$ ,  $p\{445\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $d\{554\}$ ,  $v\{443\}$ ,  $e\{553\}$ ,  $l\{221\}$ ,  
 $g\{552\}$ ,  $h\{331\}$ ,  $b\{441\}$ .

|                         | Spigoli misurati |                   |         | Angoli calcolati    |
|-------------------------|------------------|-------------------|---------|---------------------|
|                         | N.               | Limiti            | Medie   |                     |
| $t:c=(223):(001)$       | 4                | 46° 24' - 46° 52' | 46° 33' | 46° 31'             |
| $p:c=(445):(001)$       | 2                | 51 45 - 51 54     | 51 49   | 51 41               |
| $o:c=(111):(001)$       | 21               | 57 7 - 58 54      | 57 42   | *                   |
| $d:c=(554):(001)$       | 1                | —                 | 62 42   | 63 11               |
| $v:c=(443):(001)$       | 4                | 64 3 - 65 0       | 64 24   | 64 38               |
| $e:c=(553):(001)$       | 1                | —                 | 69 52   | 69 14               |
| $l:c=(221):(001)$       | 2                | 72 54 - 72 54     | 72 54   | 72 27 $\frac{1}{2}$ |
| $g:c=(552):(001)$       | 4                | 74 32 - 74 56     | 74 53   | 75 48 $\frac{1}{2}$ |
| $h:c=(331):(001)$       | 1                | —                 | 77 48   | 78 6                |
| $b:c=(441):(001)$       | 3                | 80 46 - 81 18     | 80 57   | 81 1                |
| $q:c=(661):(001)$       | —                | —                 | —       | 83 59               |
| $o:o=(111):(1\bar{1}1)$ | 3                | 73 15 - 73 31     | 73 21   | 73 24               |

(1) Groth's, Zeitschr. f. Min u. Kr., Bd. 3, S. 421.

Comparando ora questi risultati con quelli ottenuti nella *Maucherite*, si ha che, oltre  $c\{001\}$ , sono presenti nelle due specie di cristalli le seguenti forme, per le quali i valori medi delle misure degli angoli con la base sono:

|                         | Maucherite         | Placodina |
|-------------------------|--------------------|-----------|
| $t : c = (223) : (001)$ | 46° 47'            | 46° 33'   |
| $v : c = (443) : (001)$ | 64 43              | 64 4      |
| $l : c = (221) : (001)$ | 72 35              | 72 54     |
| $g : c = (552) : (001)$ | 75 9               | 74 53     |
| $h : c = (331) : (001)$ | 77 40              | 77 48     |
| $b : c = (441) : (001)$ | 81 1 $\frac{1}{2}$ | 80 57     |

Per ciò, e per la perfetta corrispondenza nelle proprietà fisiche, non vi può essere alcun dubbio sulla identità delle due sostanze. La *Maucherite* rappresenta il prodotto naturale della combinazione  $Ni_3As_2$  già da lungo tempo nota come sostanza metallurgica. E così io ho creduto molto opportuno di riferire tutte le forme, osservate sia nella *Maucherite* sia nella *Placodina*, alla forma fondamentale già scelta dal Braun.

Fra i minerali, che accompagnano la *Maucherite* nel suo giacimento di Eisleben in Turingia, ho trovato un nuovo tipo di *Nichelina* con abito piramidale, che, riferendo le forme al rapporto parametrico del Breithaupt ( $a : c = 1 : 0,8194$ ), risulta costituita dalla seguente combinazione:

$$m\{10\bar{1}0\}, g\{11\bar{2}0\}, l\{20\bar{2}1\}, p\{80\bar{8}3\}.$$

|                                       | Spigoli misurati |                   |                     | Angoli calcolati |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|---------------------|------------------|
|                                       | N.               | Limiti            | Medie               |                  |
| $l : m = (20\bar{2}1) : (10\bar{1}0)$ | 2                | 28° 46' - 29° 16' | 29° 1'              | 27° 51'          |
| $l : l = (20\bar{2}1) : (02\bar{2}1)$ | 2                | 51 11 - 51 40     | 51 25 $\frac{1}{2}$ | 52 18            |
| $p : m = (80\bar{8}3) : (10\bar{1}0)$ | 2                | 21 0 - 21 41      | 21 20               | 21 37            |

Data l'imperfezione delle facce, non si poterono avere che misure approssimative.

E. M.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia durante le ferie del 1913.*

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo).

*Matematica — Su alcune circostanze attinenti alla presenza di superficie di discontinuità e al passaggio all'infinito, nella teoria del campo vettoriale.* Nota del Socio GIAN ANTONIO MAGGI (<sup>1</sup>).

1. In un campo a tre dimensioni, luogo del punto  $P \equiv (x, y, z)$ , siano i vettori  $\mathbf{A}$  e  $\frac{d\mathbf{A}}{dx}, \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial y}, \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial z}$  monodromi, limitati e continui, ad eccezione di alcune superficie interne al campo, dove presentino una discontinuità di prima specie.

Rappresenteremo con  $\sigma^*$ , a piacere, il complesso delle superficie di discontinuità, o una sua parte qualsivoglia, e, indicando con  $n$  la normale in un punto di  $\sigma^*$ , rappresenteremo con  $\mathbf{A}^+, \mathbf{A}_t^+, \mathbf{A}_n^+$  e  $\mathbf{A}^-, \mathbf{A}_t^-, \mathbf{A}_n^-$  i limiti, supposti finiti, di  $\mathbf{A}$  e dei suoi componenti  $\mathbf{A}_t$  e  $\mathbf{A}_n$ , secondo il piano tangente e la normale,  $n$ , in detto punto, col tendere del relativo punto  $P$  a codesto punto, dalla parte della superficie verso cui volge  $n$  e dalla parte opposta.

## VETTORE IRROTAZIONALE.

2. Indichiamo con  $\text{rot } \mathbf{A}$  e con  $\text{rot}^* \mathbf{A}$  il rotazionale ordinario (corporeo) relativo al punto generico  $P$  del campo, esterno a  $\sigma^*$ , e il rotazionale superficiale, relativo al punto generico di  $\sigma^*$ .

Da

$$|\text{rot } \mathbf{A}| = \lim_{\Delta \sigma \rightarrow 0} \frac{\int_{\Delta \sigma} \mathbf{A} \times d\mathbf{s}}{\Delta \sigma}, \quad |\text{rot}^* \mathbf{A}| = \lim_{\Delta s^* \rightarrow 0} \frac{\int_{\Delta s^*} \mathbf{A} \times d\mathbf{s}}{\Delta s^*},$$

(<sup>1</sup>) Pervenuta all'Accademia il 15 settembre 1913.

dove la circuitazione  $\int_C \mathbf{A} \times d\mathbf{s}$  appartiene al contorno di una figura piana, contenente P, nel suo interno, (perpendicolare a  $\text{rot } \mathbf{A}$  o a  $\text{rot}^* \mathbf{A}$ , a seconda del caso),  $\mathcal{A}\sigma$  indica l'area di questa figura, e  $\mathcal{A}s^*$  la lunghezza dell'arco, intercettato dal contorno C, della intersezione del suo piano (sezione normale) con  $\sigma^*$ , segue immediatamente che, se, per qualunque circuito C, appartenente al campo, è

$$(I) \quad \int_C \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = 0,$$

sarà, in ogni punto P,

$$(II) \quad \text{rot } \mathbf{A} = 0, \quad \text{rot}^* \mathbf{A} = 0.$$

La (I) si verifica, quando sia

$$(III) \quad \mathbf{A} = \text{grad } \varphi,$$

dove  $\varphi$  rappresenta una funzione (scalare) di P, monodroma, limitata e continua.

3. Si chiama « irrotazionale » un vettore, che, oltre le indicate proprietà generali, soddisfaccia, in tutto il campo, alle (II). Poichè

$$(1) \quad \text{rot}^* \mathbf{A} = \mathbf{n} \wedge (\mathbf{A}^+ - \mathbf{A}^-) = \mathbf{n} \wedge (\mathbf{A}_t^+ - \mathbf{A}_t^-),$$

dove  $\mathbf{n}$  indica un vettore, avente l'orientazione di  $\mathbf{n}$  (§ 1) e grandezza 1, la seconda delle (II) si traduce in

$$(IV) \quad \mathbf{A}_t^+ = \mathbf{A}_t^-.$$

4. Nell'ipotesi che manchino le superficie di discontinuità  $\sigma^*$ , e che il campo sia semplicemente connesso, invocando il teorema di Stokes,

$$\int_{\sigma} \text{rot } \mathbf{A} \times \mathbf{n} d\sigma = \int_C \mathbf{A} \times d\mathbf{s}$$

(dove  $\sigma$  rappresenta una superficie qualunque, appartenente al campo e terminata a C, e  $\mathbf{n}$  un vettore avente l'orientazione della normale nel punto generico di  $\sigma$ , volta nel debito senso, e grandezza 1), si trova, nel modo più semplice e spontaneo, che si verificheranno (I) e (III) con

$$(V) \quad \varphi = \int_{P_0 P} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} + \text{costante},$$

$P_0$  indicando un punto arbitrario del campo, e  $P_0 P$  un cammino qualsivoglia, conducente da  $P_0$  a P.

$\varphi$  riesce, in questo caso, funzione monodroma e continua di P, e, in un campo finito, senz'altro, limitata.



Il caso del campo moltiplicemente connesso si riduce al precedente, coll'uso di diaframmi. La (I) risulta verificarsi per ogni circuito che non intersechi un diaframma: e la (V) con  $\varphi$  monodroma e discontinua (con salto costante) ad ogni diaframma.

5. Supponiamo ora la presenza di superficie di discontinuità,  $\sigma^*$ . Giova distinguere i due casi elementari che il circuito C, senza attraversare alcun diaframma, incontri una superficie connessa  $\sigma^*$  in due punti  $a, b$ , o sia concatenato col suo contorno, chiudendosi in un punto  $a$ .

Nel primo caso, indichino  $a', b'$  e  $a'', b''$  due coppie di punti del circuito, prossimi ad  $a, b$ , e posti dalle due parti della superficie. Indichino ancora  $c'$  e  $c''$  due punti del circuito, situati dalle stesse due parti. Sarà, per (IV),

$$\lim \int_{a'b'} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = \lim \int_{a''b''} \mathbf{A} \times d\mathbf{s},$$

inteso il limite, col tendere dei cammini  $a'b'$  e  $a''b''$  ad uno stesso cammino  $ab$ , appartenente alla superficie. Quindi

$$\int_C \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = \lim \left( \int_{a'c'b'a'} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} + \int_{a''b''c''a''} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} \right).$$

Ora, i due integrali che figurano nella parentesi sono ambedue nulli, per le precedenti conclusioni, almeno nell'ipotesi che il circuito C sia convenientemente ristretto, in modo che i relativi circuiti non incontrino superficie singolari. Quindi, almeno con questa riserva,

$$\int_C \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = 0.$$

Nel secondo caso, siano ancora  $a'$  e  $a''$  posti dalle due parti della superficie e prossimi finchè si vuole ad  $a$ , e  $b', b''$  due altri punti, prossimi fin che si vuole alla superficie, e posti egualmente dalle due parti. Immaginiamo un cammino  $b'db''$  tutto esterno alla superficie, e con  $c$  indichiamo un punto di C, sul cammino fra  $a'$  e  $a''$ , fuori della superficie. Avremo almeno per C convenientemente limitato, in modo che il circuito relativo al seguente integrale non incontri superficie singolari,

$$\int_{a'c a''b''db'a'} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = 0.$$

Quindi anche, col tendere dei cammini  $a'b'$  e  $a''b''$  ad uno stesso cammino  $ab$ , appartenente alla superficie,

$$\lim \int_{a'c a''b''db'a'} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = 0.$$

Ma, per (IV),

$$\lim \int_{a''b''} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} + \lim \int_{b'a'} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = 0.$$

Quindi

$$\lim \int_{a'c a''} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = \lim \int_{b'd b''} \mathbf{A} \times d\mathbf{s}.$$

Ossia

$$\int_c \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = \text{costante},$$

per ogni circuito, convenientemente ristretto, concatenato col contorno della superficie. E poichè, per un circuito infinitesimale, la circuitazione è nulla, per essere  $\mathbf{A}$  limitato, si conclude ancora, almeno, con la suddetta riserva,

$$\int_c \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = 0.$$

Si vede subito come, decomponendo, se occorre, un circuito in più altri, si tolga la limitazione che il circuito sia ristretto in modo da verificarsi l'uno o l'altro dei due casi elementari suddetti.

Concludiamo quindi che la presenza delle superficie di discontinuità  $\sigma^*$  non modifica i risultati precedentemente ricordati (§ 2), relativi alla validità dell'equazione (III) ed alle attinenti circostanze.

6. Supponiamo ora che il campo sia semplicemente connesso e si estenda indefinitamente, in ogni direzione; e, indicando con  $\varrho$  la distanza del punto P da un punto fisso,  $P_0$ , e con  $Q$  una quantità finita, attribuiamo al vettore  $\mathbf{A}$  la proprietà asintotica

$$(VI) \quad \varrho^2 |\mathbf{A}| < Q.$$

Per ben note proprietà, supposto che il punto tenda all'infinito, mantenendosi sopra una determinata semiretta uscente da  $P_0$ , che indicheremo con  $r$ , ha un valore finito

$$L_{P_0, r} = \lim \int_{P_0 P} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = \lim_{\varrho \rightarrow \infty} \int_0^{\varrho} |\mathbf{A}| \cos(Ar) d\varrho,$$

dove  $P_0 P$  indica un cammino qualsivoglia conducente da  $P_0$  a  $P$ , e si ha

$$\left| \int_{P_0 P} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} - L_{P_0, r} \right| < \frac{Q}{\varrho},$$

ossia

$$(1) \quad \varrho \left| \int_{P_0 P} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} - L_{P_0, r} \right| < Q.$$

Dimostriamo ora che  $L_{P_0, r}$  ha lo stesso valore, qualunque sia la semiretta  $r$ .

Perciò, indichi  $r'$  una seconda semiretta, uscente da  $P_0$ , e  $P'$  un punto di essa, tale che  $\overline{P_0 P'} = \overline{P_0 P} = \varrho$ . Immaginiamo l'arco di cerchio, col centro in  $P_0$ , terminato a  $P$  e a  $P'$ , e ne dinoti  $\alpha$  l'angolo al centro. Sarà, pei precedenti risultati, senza eccezione,

$$(2) \quad \int_{P_0 P} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} + \int_{\widehat{P P'}} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} + \int_{P' P_0} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = 0,$$

dove il primo e il terzo integrale si riferiscono ad un qualsivoglia cammino congiungente gl'indicati punti, e il secondo si riferisce all'arco circolare conducente da  $P$  a  $P'$ .

Ora, si ha subito

$$\left| \int_{\widehat{P P'}} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} \right| < \varrho |\mathbf{A}| \alpha < 2\pi \varrho |\mathbf{A}|,$$

$|\mathbf{A}|$  rappresentando un valore compreso fra il limite inferiore ed il limite superiore di  $|\mathbf{A}|$  sull'arco circolare. Quindi, per (VI),

$$\lim \int_{\widehat{P P'}} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = 0,$$

e, per (2),

$$\lim \int_{P_0 P} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = \lim \int_{P_0 P'} \mathbf{A} \times d\mathbf{s},$$

c. d. d.

Indichiamo questo comune limite con  $L_{P_0}$ . Scaturisce immediatamente, da quanto precede, che, comunque s'immagini tendere  $P$  all'infinito, si ha

$$(VII) \quad \lim \int_{P_0 P} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} = L_{P_0},$$

e, conformemente a (1), si verifica la condizione

$$(VIII) \quad \varrho \left| \int_{P_0 P} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} - L_{P_0} \right| < Q.$$

7. Poniamo, conformemente a (V),

$$(IX) \quad \varphi = \int_{P_0 P} \mathbf{A} \times d\mathbf{s} - L_{P_0};$$

$\varphi$  riesce indipendente da  $P_0$ , perchè, mutando  $P_0$  in  $P'_0$ , si aggiunge

$$\int_{P_0 P'_0} \mathbf{A} \times d\mathbf{s}$$

ad ambedue i termini della differenza.

Per (IX) e (VIII) si ha poi

$$(X) \quad \varrho |\varphi| < Q.$$

Quindi, col tendere di  $P$  all'infinito,  $\varphi$  svanisce uniformemente (come  $\frac{1}{\varrho}$ ): proprietà sufficiente per mettere in rilievo la suddetta univoca definizione di  $\varphi$ .

8. Dai precedenti risultati, invocando le note proprietà della funzione potenziale e delle funzioni armoniche, si deduce, con pieno rigore, la proposizione che un vettore  $A$

irrotazionale, nel campo rappresentato da tutto lo spazio, e soggetto alla condizione asintotica (VI):

del quale siano assegnate le divergenze, ordinaria (corporea) e superficiale, con

$$\operatorname{div} A = D(P_1) \quad , \quad \operatorname{div}^* A = D^*(P^*),$$

dove  $D(P_1)$  e  $D^*(P^*)$  dinotano funzioni quali si vogliano del punto  $P_1$  dello spazio, esterno a  $\sigma^*$ , e del punto  $P^*$  di  $\sigma^*$ , semplicemente soggette alle condizioni che assicurano la validità dei teoremi di Poisson: è univocamente determinato e rappresentato da

$$(XI) \quad \begin{cases} A(P) = \operatorname{grad} \varphi(P) \\ \varphi(P) = \int_{\tau_1} \frac{D(P_1) d\tau_1}{r} + \int_{\sigma^*} \frac{D^*(P^*) d\sigma^*}{r}, \end{cases}$$

dove  $r$  rappresenta  $\overline{PP_1}$  nel primo integrale e  $\overline{PP^*}$  nel secondo.

#### VETTORE SOLENOIDALE.

9. Ferme restando le proprietà generali, indicate al § 1, e il significato dei simboli, supponiamo che il vettore  $A$  soddisfaccia le nuove condizioni:

$$(XII) \quad \operatorname{div} A = 0 \quad , \quad \operatorname{div}^* A = 0.$$

Poichè (cfr. § 1 e § 3)

$$\operatorname{div}^* A = n \times (A^+ - A^-) = n \times (A_n^+ - A_n^-),$$

la seconda condizione si traduce in

$$A_n^+ = A_n^-.$$

Il vettore si chiama, in questo caso, « solenoidale ».

10. Supponiamo, come ultimamente, che il considerato campo sia rappresentato da tutto lo spazio, e che vi sia soddisfatta la (VI).

Ove, in detto campo, il vettore  $\mathbf{A}$  soddisfaccia, ad un tempo, la (XII) e le (II), esso non potrà essere altro che nullo.

Questo scaturisce immediatamente dalla (XI), e serve a dimostrare, al noto modo, che, nel campo rappresentato da tutto lo spazio, un vettore è univocamente determinato dalle indicate proprietà generali (§ 1), dalla condizione asintotica (VI), e dalla distribuzione de' suoi rotazionali e delle sue divergenze (corporee e superficiali).

11. Supponiamo, invece, che, nel suddetto campo, siano assegnati i rotazionali di  $\mathbf{A}$  con

$$(XIII) \quad \text{rot } \mathbf{A} = \mathbf{R}(P_1) \quad , \quad \text{rot}^* \mathbf{A} = \mathbf{R}^*(P^*),$$

dove  $P_1, P^*$  hanno lo stesso significato come nel § 8:  $\mathbf{R}(P_1), \mathbf{R}^*(P^*)$  denotano funzioni date, soggette alle condizioni che assicurano la validità dei teoremi di Poisson: e  $\mathbf{R}^*(P^*)$  è perpendicolare a  $\mathbf{n}$ .

Queste funzioni debbono inoltre soddisfare

$$(XIV) \quad \text{div} \left[ \int_{\tau_1} \frac{\mathbf{R}(P_1) d\tau}{r} + \int_{\sigma^*} \frac{\mathbf{R}^*(P^*) d\sigma^*}{r} \right] = 0$$

(cfr. § 8) in ogni punto  $P$  dello spazio.

Difatti, nell'ipotesi di un campo  $\tau_1$  finito, limitato ad un contorno  $\sigma_1$ , e non contenente superficie di discontinuità  $\sigma^*$ , si dimostra agevolmente, col noto teorema di Gauss, l'identità

$$\text{rot} \int_{\tau_1} \frac{\mathbf{A} d\tau}{r} = \int_{\tau_1} \frac{\text{rot} \mathbf{A} d\sigma}{r} + \int_{\sigma_1} \frac{\mathbf{n}_1 \wedge \mathbf{A}}{r} d\sigma_1,$$

dove  $\mathbf{n}_1$  indica un vettore avente l'orientazione della normale interna al contorno e grandezza 1.

E di qua si deduce subito, pel campo e pel vettore considerato, tenendo conto della (VI) e della (1) del § 3, e introducendo le (XIII),

$$(1) \quad \text{rot} \int_{\tau_1} \frac{\mathbf{A} d\tau}{r} = \int_{\tau_1} \frac{\mathbf{R}(P_1) d\tau_1}{r} + \int_{\sigma^*} \frac{\mathbf{R}^*(P^*) d\sigma^*}{r}.$$

Ora, si ha, qualunque sia il vettore rappresentato da  $\mathbf{A}$ , per definizione,

$$\text{div } \mathbf{A} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\int_{\sigma} \mathbf{A} \times \mathbf{n} d\sigma}{\Delta\tau}, \quad \text{div}^* \mathbf{A} = \lim_{\Delta\sigma^* \rightarrow 0} \frac{\int_{\sigma} \mathbf{A} \times \mathbf{n} d\sigma}{\Delta\sigma^*},$$

dove  $\sigma$  rappresenta la superficie limitante un intorno del punto  $P$ ,  $\mathbf{n}$  un vettore avente l'orientazione della normale esterna e grandezza 1,  $\Delta\tau$  il volume dell'intorno,  $\Delta\sigma^*$  l'area del pezzo di superficie  $\sigma^*$  compreso in  $\sigma$ .



Quindi, essendo, pel teorema di Stokes,

$$\begin{aligned} \int_{\sigma} \operatorname{rot} \mathbf{A}' \times \mathbf{n} \, d\sigma &= \int_{\sigma_1} \operatorname{rot} \mathbf{A}' \times \mathbf{n}_1 \, d\sigma_1 + \int_{\sigma_2} \operatorname{rot} \mathbf{A}' \times \mathbf{n}_2 \, d\sigma_2, \\ &= \int_C \mathbf{A}' \times d\mathbf{s} - \int_C \mathbf{A}' \times d\mathbf{s} = 0, \end{aligned}$$

ogniqualevolta  $\sigma_1, \sigma_2$ , rappresentando due calotte in cui si decompone la superficie chiusa  $\sigma$ , abbia  $\mathbf{A}' \times d\mathbf{s}$  lo stesso valore lungo il comune contorno  $C$ , si rileva che sarà, in ogni punto del campo,

$$(2) \quad \operatorname{div} \operatorname{rot} \mathbf{A}' = 0, \quad \operatorname{div}^* \operatorname{rot} \mathbf{A}' = 0,$$

ogniqualevolta per  $\mathbf{A}'$  non esistano superficie di discontinuità, o almeno sia continuo il componente secondo il piano tangente (oltre le proprietà rimanenti, indicate al § 1).

Ne viene, in ogni punto  $P$  dello spazio,

$$\operatorname{div} \operatorname{rot} \int_{\tau_1} \frac{\mathbf{A} \, d\tau_1}{r} = 0,$$

per le note proprietà della funzione potenziale di un corpo. La qual relazione, per (1), si traduce nella (XIV). C. v. d. (1).

Ciò premesso, poniamo

$$(XV) \quad \mathbf{A} = \operatorname{rot} \mathbf{A}',$$

con  $\mathbf{A}'$  vettore monodromo, limitato e continuo in tutto lo spazio.

Per (2), saranno, in primo luogo, soddisfatte le (XII).

Inoltre, risulta

$$(3) \quad \operatorname{rot} \mathbf{A} = \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{A}' = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{A}' - \Delta_2 \mathbf{A}'.$$

Poniamo, scrivendo, quando lo troviamo opportuno,  $\mathbf{A}'(P)$  per  $\mathbf{A}'$ ,

$$(XVI) \quad 4\pi \mathbf{A}'(P) = \int_{\tau_1} \frac{\mathbf{R}(P_1) \, d\tau_1}{r} + \int_{\sigma^*} \frac{\mathbf{R}^*(P^*) \, d\sigma^*}{r}.$$

Allora, per le proprietà della funzione potenziale di un corpo e di uno strato semplice, saranno soddisfatte le condizioni testè accennate, e si verificheranno, in conseguenza, le (XII): come pure si verificheranno le proprietà generali indicate al § 1, e la condizione asintotica (VI).

(1) La relazione

$$\operatorname{div}^* \operatorname{rot} \int_{\tau_1} \frac{\mathbf{A} \, d\tau_1}{r} = 0$$

si verifica identicamente, in base a (1), per le proprietà della funzione potenziale di un corpo e di uno strato semplice.

Si ha poi da (3), per (XVI) e (XIV),

$$\operatorname{rot} \mathbf{A} = -\mathcal{A}_2 \mathbf{A}'.$$

Ma, pel teorema di Poisson, da (XVI) segue, per ogni punto P non appartenente a  $\sigma^*$ ,

$$\mathcal{A}_2 \mathbf{A}'(P) = -\mathbf{R}(P).$$

Quindi riesce soddisfatta la prima delle (XIII) <sup>(1)</sup>.

Infine, designando con gli indici  $x, y, z$  i componenti di un vettore secondo una terna d'assi cartesiani ortogonali, (XV) e (XVI) si traducono in

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_x &= \frac{\partial \mathbf{A}'_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathbf{A}'_y}{\partial z}, \\ 4\pi \mathbf{A}'_x &= \int_{\tau_1} \frac{\mathbf{R}_x(\mathbf{P}_1) d\tau_1}{r} + \int_{\sigma^*} \frac{\mathbf{R}^*_x(\mathbf{P}^*) d\sigma^*}{r}, \end{aligned}$$

e le analoghe.

Quindi, per le ricordate proprietà della funzione potenziale di un corpo e di uno strato semplice, e pel teorema di Poisson relativo a codesta, si ha, per ogni punto  $\mathbf{P}^*$  di  $\sigma^*$ ,

$$\mathbf{A}^+_x - \mathbf{A}^-_x = \mathbf{R}^*_y(\mathbf{P}^*) \cos(nz) - \mathbf{R}^*_z(\mathbf{P}^*) \cos(ny)$$

e le analoghe. Donde

$$\mathbf{A}^+_n - \mathbf{A}^-_n = \mathbf{R}^*(\mathbf{P}^*) \wedge \mathbf{n}:$$

e poichè  $\mathbf{R}^*(\mathbf{P}^*)$  ed  $\mathbf{n}$  sono *per dato* perpendicolari fra loro,

$$\mathbf{n} \wedge (\mathbf{A}^+_n - \mathbf{A}^-_n) = \mathbf{n} \wedge (\mathbf{A}^+ - \mathbf{A}^-) = \mathbf{R}^*(\mathbf{P}^*);$$

con che [cfr. (1) del § 3] riesce verificata anche la seconda delle (XIII).

12. Occorre appena rammentare la molteplicità di applicazioni alla fisica matematica, donde trae importanza codesto argomento. Il breve studio, che ho l'onore di comunicare, colla presente Nota, sarebbe inteso ad agevolare, senza scapito del rigore, la trattazione nelle considerate ipotesi del campo infinito e della presenza di superficie di discontinuità.

<sup>(1)</sup> Notiamo come, in base a (XIV), ne emerge per  $\mathbf{R}(\mathbf{P}_1)$  la condizione *a priori*  $\operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{P}_1) = 0$ .

Fisica. — *Nuove esperienze sull'anodo virtuale nei tubi a raggi magnetici*. Nota del Socio AUGUSTO RIGHI <sup>(1)</sup>.

Fino da quando pubblicai la mia Nota: *Sui raggi magnetici in diversi gas* <sup>(2)</sup> in risposta a quella, avente lo stesso titolo, dei signori T. More ed E. Rieman <sup>(3)</sup>, mi ero proposto di prendere di nuovo in esame quella, delle mie esperienze sui raggi magnetici, che questi fisici avevano ripetuto, e che aveva ad essi fornito risultati diversi dai miei, quando adoperarono gas differenti dall'aria. Soltanto di recente ho avuto agio di soddisfare tale mio desiderio con una serie di esperienze numerose, che descriverò e discuterò estesamente fra non molto in una speciale pubblicazione. Colla presente Nota intendo far conoscere intanto i nuovi risultati da me conseguiti, dopo di che mi occuperò di una nuova Nota sull'argomento dovuta ai signori More e Mauchly <sup>(4)</sup>, rispetto alla quale trovo per ora sufficienti alcune poche osservazioni.

L'esperienza di cui si tratta è stata tante volte descritta, ed ultimamente anche nella Nota di More e Rieman, che posso considerarla come conosciuta dal lettore. Essa mostra che quando per azione del campo magnetico appare con insolita estensione un fascio di raggi catodici presentante certi caratteri, che hanno consigliato parecchi fisici a dar loro una speciale denominazione (*raggi catodici di seconda specie*, o *raggi magnetocatodici*, o *raggi magnetici*), sul prolungamento di quel fascio può comparirne un altro avente il colore ed i caratteri della colonna positiva d'una scarica usuale.

A questa colonna di luce, che costituisce un fenomeno secondario dovuto ai raggi magnetici, More e Rieman danno il nome di *colonna indotta*. Per l'addietro non mi sembrò necessario darle un nome speciale; però, allo scopo di evitare equivoci, l'ho chiamata così anch'io nella Nota citata più sopra. Ma siccome non si ha qui nessun vero fenomeno d'induzione, la indicherò invece d'ora in avanti colla denominazione di *colonna secondaria*.

Il fenomeno si produce particolarmente bene coi tubi da me all'uopo ideati, aventi il catodo ad una estremità, attigua al polo del rocchetto produttore del campo magnetico, e disposti col loro asse sul prolungamento di quello del rocchetto, mentre l'anodo è collocato in un ramo laterale. Il lettore può vederne la forma nelle figure delle mie pubblicazioni, per esempio

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia l'11 settembre 1913.

<sup>(2)</sup> Phil. Mag. November (1912), pag. 804.

<sup>(3)</sup> Phil. Mag: August (1912), pag. 307.

<sup>(4)</sup> Phil. Mag: August (1912), pag. 252.

nella fig. 1 a pag. 32 nel fascicolo del Nuovo Cimento del gennaio 1910. La esperienza principale si effettua studiando l'azione prodotta sulla colonna secondaria da un debole campo magnetico trasversale prodotto, per esempio, da un rocchetto. Nella detta figura, BE è il fascio di raggi magnetici, EF la colonna secondaria, ed S il rocchetto esploratore. L'effetto che si osserva è una deformazione della colonna secondaria, quale dovrebbe prodursi se in una data regione di essa esistesse un anodo (anodo virtuale), e vi fossero due catodi verso le estremità del tubo.

Secondo l'ipotesi sulla natura dei raggi magnetici, che mi ha guidato sempre nelle mie ricerche sopra tale argomento, i detti raggi non sono semplicemente dei raggi catodici (di forme rese elicoidali dal campo magnetico) ma essi contengono altresì delle coppie neutre costituite da un ione positivo, intorno a cui gira un elettrone a guisa di satellite. Di tali coppie verosimilmente se ne formano in ogni caso entro un gas ionizzato, però esse passano inavvertite perchè orientate senza regola ed estremamente instabili; ma in presenza di un campo magnetico, quelle, nelle quali l'elettrone gira in un certo senso, sono rese meno instabili, ed in pari tempo la forza agente sulla corrente chiusa rappresentata dall'orbita dello elettrone le spinge nel senso in cui l'intensità del campo diminuisce. Da ciò proverrebbe in parte almeno l'allungarsi del fascio magnetocatodico, che si osserva quando si fa crescere (sino ad un certo limite) l'intensità del campo magnetico.

Ciò posto, ecco quale sarebbe la spiegazione dell'*anodo virtuale*: Le coppie ione-elettrone sono incessantemente distrutte per opera delle collisioni molecolari; ma se ne formano di nuove, però in quantità che naturalmente decresce andando verso i luoghi in cui l'intensità del campo è minore. Accade, così, che ioni positivi ed elettroni, provenienti dallo scindersi delle coppie, si trasportano, in virtù della loro velocità, verso il fondo del tubo, che gli ultimi facilmente raggiungeranno in gran parte, mentre i ioni positivi si arresteranno prima e formeranno l'anodo virtuale. Questa lunga spiegazione non è qui superflua, viste alcune delle obbiezioni messe avanti, poichè il lettore può ora da sè solo rimuoverle.

More e Rieman hanno in tutto confermato i fatti da me descritti, finchè hanno adoperato, come avevo sempre fatto io in passato, dei tubi contenenti aria, come pure impiegando altri miscugli gassosi contenenti azoto; mentre non è stato così con un gas puro, come azoto, idrogeno, ossigeno e anidride carbonica. In questi casi, essi hanno veduto inflettersi ovunque la colonna secondaria come se non esistesse anodo virtuale, o, più esattamente, come se questo si trovasse alla estremità del fascio di raggi magnetici <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Benchè abbia riservato alla fine della presente Nota le mie osservazioni alla recente Nota di More e Mauchly, trovo acconcio di farne una sin da ora a proposito di quanto dicono in fondo alla pag. 254. Volendo opporsi all'interpretazione ripetuta qui nel testo (e cioè che l'anodo virtuale può rinvenirsi all'estremità dei raggi magnetici),

Prima di accingermi a verificare questo risultato, ero perfettamente disposto ad ammetterne l'esattezza. Ma ho dovuto finire per convincermi, dopo innumerevoli esperienze e coll'impiego d'ogni più minuziosa cura per assicurare la purezza dei gas (particolarmente dell'idrogeno e dell'ossigeno) che con tutti i gas messi ad esperimento possono ottenersi gli stessi effetti constatati coll'aria, a condizione però di scegliere opportunamente le condizioni sperimentali (dimensioni del tubo, pressione del gas, intensità della corrente che lo attraversa, intensità del campo magnetico). Oltre ai due gas menzionati, ho sperimentato anche coi seguenti, che però non mi curai di rendere assolutamente puri: azoto, anidride carbonica, ossido di carbonio, vapore d'etere, vapore di cloroformio.

E qui non posso astenermi dal ripetere che, quand'anche fosse vero che con certi gas e non con certi altri sia possibile di constatare l'esistenza dell'anodo virtuale, ciò non costituirebbe affatto una seria obbiezione contro l'ipotesi da me proposta, come mostrano di credere i fisici citati.

Infatti, dei gas differenti, e quindi ioni positivi di masse e strutture diverse, possono fornire coppie aventi caratteri differenti, particolarmente in quanto alla loro stabilità ed alla mobilità loro. Dunque l'influenza della natura del gas sui fenomeni non è contraria alla mia teoria, ma è da essa preveduta; e la sua precisa constatazione vi aggiunge verosimiglianza.

Per questo motivo ho eseguito una lunga serie di misure destinate a determinare in varie circostanze la posizione occupata dall'anodo virtuale, e cioè la sua distanza dal catodo. Tale determinazione, fatta spostando il rocchetto esploratore sinchè di fronte ad esso la colonna secondaria resti nell'asse del tubo, o si sdoppi simmetricamente, non è naturalmente suscettibile di molta precisione per evidenti ragioni, fra cui quella, che l'anodo virtuale pare costituito spesso da una estesa nube di ioni positivi; ma con ripetute esperienze si giunge a risultati abbastanza netti, specialmente adoperando un tubo lungo non meno di un metro e mezzo, per potere costruire una curva, avente per ascisse le distanze dell'anodo virtuale dal catodo, e per ordinate le intensità del campo magnetico.

È facile immaginare la forma di tali curve, già sapendosi che, a parità delle altre condizioni, la distanza dell'anodo virtuale dal catodo cresce (sino a un certo punto, che generalmente non si raggiunge se la rarefazione è sufficiente) al crescere del campo. Esse diversificano poco da rette dirette all'in su andando nel senso delle ascisse crescenti; in realtà presentano spesso verso questo asse, specialmente con taluni gas, una certa convessità.

---

essi dichiarano che esso necessariamente deve trovarsi oltre questa estremità di tanto quant'è il cammino libero degli ioni. Ma con ciò implicitamente ammettono che tutte le coppie si rompano alla detta estremità, mentre in realtà molte si scinderanno assai prima d'arrivarvi.



Per uno stesso gas le curve corrispondenti a diverse pressioni si trovano l'una al disopra dell'altra, distribuite in ordine di rarefazione crescente andando dall'una all'altra verso l'asse delle ascisse. Si sapeva già, infatti, che i ioni positivi vanno a formare l'anodo virtuale in un luogo tanto più lontano dal catodo, a parità di campo magnetico, quanto più rare sono le molecole che possono arrestarli, e, quindi, quanto più spinta è la rarefazione.

Il confronto fra le curve ottenute coi diversi gas ha dato un risultato interessante.

Il luogo in cui arrivano i ioni positivi, provenienti dalla scissione delle coppie ione-elettrone, dipende naturalmente dalla velocità impressa alle coppie stesse dalla forza magnetica, e per conseguenza dipende:

- 1°) dall'area racchiusa dall'orbita dell'elettrone satellite;
- 2°) dalla velocità con cui esso la percorre;
- 3°) dalla massa del ione positivo.

Non conoscendo dati precisi in proposito, è difficile prevedere come muti, a parità di condizioni, la posizione dell'anodo virtuale al mutare del gas: tuttavia sembra verosimile, che ad una grande variazione di massa del ione positivo debba corrispondere una variazione in senso opposto della velocità impressa dal campo magnetico alle coppie ione-elettrone, e, quindi, della distanza dal catodo, alla quale si forma l'anodo virtuale. Ora, questa è appunto la conclusione che si ricava dal confronto fra le curve relative ai vari gas.

Infatti, mentre quelle relative ai gas N, O, CO (pesi molecolari rispettivi: 28, 32, 28) sono assai vicine fra loro, quelle relative a CO<sub>2</sub> (peso molecolare 44) stanno assai al disopra delle precedenti, mentre quelle relative all'H (peso molecolare 2) si trovano assai al disotto di tutte le altre. In altri termini, a parità di campo magnetico e di pressione del gas, l'anodo virtuale si forma molto lontano dal catodo nel caso dell'idrogeno, assai meno lontano dal catodo nel caso dell'azoto, dell'ossigeno e dell'ossido di carbonio, e a distanza anche assai minore dal catodo nel caso dell'anidride carbonica. In pari tempo la lunghezza complessiva del fenomeno luminoso (raggi magnetici e colonna secondaria) varia in modo analogo. Anzi, con vapore di etere o di cloroformio (pesi molecolari 74 e 119) non si riesce che difficilmente ad osservare i fenomeni. Bastano poi delle tracce di tali vapori perchè con certi gas, come l'ossigeno e l'idrogeno, divenga assai difficile realizzare l'esperienza dell'anodo virtuale.

In linea generale, sono differenti per vari gas i due limiti di pressione, fra i quali si realizzano con buona evidenza i fenomeni di cui ci occupiamo. Per esempio, nel caso del tubo da me il più delle volte adoperato, quando il tubo stesso contiene idrogeno la pressione può variare fra 1 mm. e 0,30 mm., mentre quando contiene anidride carbonica bisogna che la pressione non superi molto 0,36 mm., e si può arrivare a 0,01 mm. senza che gli effetti restino troppo modificati.

Fra i diversi gas ho poi riscontrato altre differenze di minor conto. Per esempio, le curve che ho ottenuto coll'ossigeno sono più inclinate all'insù di quelle relative all'ossido di carbonio, di modo che succede che la curva di uno dei gas sta in parte al disopra e in parte al disotto di quella dell'altro per una stessa pressione.

Qualche risultato non privo d'interesse ho ottenuto con miscugli gassosi. A parte il caso dei vapori, anche di quello di acqua, che sembrano attenuare i fenomeni, con miscugli di due gas in varie proporzioni si osserva in generale il seguente curioso fenomeno: Facendo crescere gradatamente, a partire da zero, l'intensità del campo magnetico, si forma dapprima bruscamente, per un certo valore del campo, un fascio di raggi magnetici prolungato da una breve colonna secondaria; poi la lunghezza complessiva della luminosità raggiunge un massimo, indi diminuisce sino ad un minimo, e quindi cresce di nuovo. Qualche volta ho osservato due massimi successivi. Alla fine, se si può raggiungere una intensità sufficiente del campo, la colonna si raccorcia e può anche sparire. Si direbbe, dunque, che dapprima si formano delle coppie ione-elettrone col contributo principale dei ioni positivi di uno dei gas, mentre con campo più intenso quel medesimo gas si avvicina alle condizioni per le quali scema la produzione dei raggi magnetici, ed allora questi si formano principalmente coi ioni positivi forniti dal secondo dei gas presenti. Naturalmente, non si tratta di cosa dimostrata; ma questa è l'impressione che dà il fenomeno.

Non è stato inutile il tracciare curve analoghe a quelle di cui si è parlato più sopra, anche pel caso del miscuglio di due gas.

Mescolando N e CO, ho ottenuto curve poco differenti da quelle, fra loro poco lontane, relative ai due gas presi separatamente. Col miscuglio di H e CO<sub>2</sub> ho ottenuto curve comprese fra quelle di egual pressione appartenenti ad H e a CO<sub>2</sub>, più vicine all'una o all'altra secondo che nel miscuglio è maggiore la proporzione di H o di CO<sub>2</sub>. Ma più a lungo ho studiato il miscuglio di N con H. Avendo dapprima ottenuto le indicazioni dell'anodo virtuale nell'idrogeno, ho ad esso aggiunto circa  $\frac{1}{50}$  di azoto, ed il risultato non ha sensibilmente variato; ho dovuto aggiungere assai più azoto, prima di constatare qualche modificazione notevole. Ciò male si concilia coll'opinione che l'idrogeno dia gli effetti usuali solo in virtù della presenza d'una traccia d'azoto. Con certe proporzioni di N e di H e con certe pressioni, ho poi osservato un'altra particolarità. Avendo introdotto nel tubo un miscuglio di 5 parti di H e 2 parti di N, e ridotto la pressione ad essere 0,16 mm., quando ho fatto scorrere il rocchetto esploratore lungo il tubo ho trovato, per ogni intensità di campo, due posizioni nelle quali sembrava esistere un anodo virtuale. La curva risulta quindi divisa in due rami, quasi sovrapposti in corrispondenza delle deboli intensità del campo, e di più in più separati per le intensità maggiori. Qui pure si è tentati di

dare la spiegazione suggerita dalla ipotesi ammessa. Si direbbe infatti che si formino due anodi virtuali in conseguenza dell'essere possibile la formazione di due specie di coppie ione-elettrone, cioè quelle contenenti ioni positivi di uno dei gas, e quelle formate a spese dell'altro. I ioni provenienti dalla scissione di tali coppie raggiungeranno, nel tubo, due regioni differenzialmente lontane dal catodo.

Non è facile di trovare le ragioni della profonda divergenza fra i miei risultati e quelli dei due fisici citati. Che nelle mie esperienze i gas contenessero sempre tracce di azoto, recisamente lo escludo. D'altronde, come si spiegherebbe poi il fatto dell'avere io ottenuto i consueti fenomeni, anzi assai agevoli e brillanti, coll'azoto? Devono esservi invece ragioni speciali, in causa delle quali non è riuscito a More e Rieman di ottenere risultati costanti, e sono convinto che essi confermeranno i miei risultati imitando più fedelmente le condizioni sperimentali da me più volte minutamente descritte. Le cause che possono avere contribuito all'insuccesso sono numerose, ed eccone le principali: In primo luogo ho dimostrato altrove che, con valori troppo grandi dell'intensità della corrente attraversante il gas, i valori limiti dell'intensità del campo, fra i quali soltanto possono formarsi i raggi magnetici, risultano assai vicini tra loro, e perciò può accadere che con certi gas non sia sempre facile la produzione dei fenomeni. In secondo luogo è da notare che More e Rieman hanno impiegato le scariche di un rocchetto e non la corrente (sensibilmente continua quando non esiste il campo magnetico) fornita da accumulatori o da una buona macchina ad influenza, ed ebbi altra volta occasione di rilevare come, in causa forse della intermittenza della corrente attraverso il gas rarefatto, i fenomeni risultino profondamente perturbati, tanto che dopo alcuni tentativi dovetti abbandonare l'impiego del rocchetto. In terzo luogo la forma del tubo di scarica e la sua scarsa lunghezza possono esser causa d'insuccesso. Ho recentemente osservato, che un certo tubo avente il ramo laterale così breve, che la distanza fra anodo e catodo era solo di 6 centimetri, non dava in modo soddisfacente il fenomeno dell'anodo virtuale; ma bastò allungare quel ramo, sinchè la detta distanza fosse triplicata, perchè tutto procedesse nel modo migliore. E taccio di altre cause d'incertezza aventi minor importanza.

Dopo quanto ho qui esposto, basteranno, almeno per ora, brevi commenti alla recente Nota di More e Mauchly; anzi mi limiterò quasi unicamente a rilevare alcuni malintesi, dovuti forse in parte a mancanza di chiarezza nell'esposizione da parte mia. Per esempio, a pag. 252 gli autori dicono che io trovai che i raggi magnetici non trasportano carica in una camera di Faraday. Invece ciò fu asserito, più che altro a titolo di probabilità, dal Villard e non da me, che constatai al contrario un trasporto di elettricità negativa, naturalmente dovuta ai raggi catodici, che esistono abbondanti in quel fascio di luce che chiamasi fascio di raggi magnetici.

Certe difficoltà di spiegazione segnalate dagli autori restano poi eliminate, quando si tenga conto delle cariche acquistate dalle pareti del tubo. Ad esse, per esempio, può essere dovuto il concentrarsi della luce verso l'asse. Certe altre difficoltà non esistono per chi tenga conto del fatto, che le coppie ione-elettrone possono rompersi in ogni regione del tubo, e che perciò l'anodo virtuale può essere esteso e diffuso. Infine non si deve dimenticare che la produzione dell'anodo virtuale costituisce necessariamente un fenomeno non continuo, in quanto che le sue manifestazioni debbono, secondo la teoria, alternarsi con la produzione, resa intermittente dal campo, della scarica principale.

Devo inoltre osservare, che non sussiste quanto è detto in principio della pag. 263, cioè ch'io abbia fatto la strana asserzione di essere indispensabile il campo magnetico perchè la scarica risulti intermittente. Infatti indicai fra altro in precedenti pubblicazioni il caso di una piccola scintilla nell'aria libera inserita fra tubo e sorgente elettrica, la quale può dar luogo ad una illuminazione dell'intero tubo, e trarre in errore pel fatto, che sotto l'azione del rocchetto esploratore possono aversi sdoppiamenti e incurvamenti della colonna luminosa.

Ma anche senza la piccola scintilla si può incorrere in errori. Se infatti, dopo che, col progressivo accrescersi del campo, la colonna secondaria si è allungata sino a raggiungere il fondo del tubo, si aumenta ulteriormente il campo magnetico, si produce uno stato di cose simile a quello dovuto alla piccola scintilla.

Nelle nuove esperienze descritte nell'ultima delle citate Note, gli autori hanno impiegato un catodo di Wehnelt. E ciò era stato già fatto dal signor Berti (<sup>1</sup>), che trovò effetti in gran parte conformi a quelli da me descritti, e principalmente il trasporto, decrescente al crescere del campo, di elettricità negativa.

Alla fine della Nota, More e Mauchly, per combattere la mia ipotesi, contrappongono ad essa il loro diverso modo di vedere, basandosi sulla variazione del potenziale di scarica dovuta al campo. Citano i lavori di Paalzow e Niesen, di Almy e di altri, dimostranti una diminuzione della caduta di potenziale catodica, ma non i miei sul medesimo argomento, nei quali è dimostrato che esistono casi in cui il campo fa accrescere quel potenziale.

È quanto avviene appunto coi tubi ad anodo laterale adoperati per le esperienze discusse in questo scritto. Basta un elettrometro di conveniente sensibilità per constatare che, quando il campo magnetico genera i raggi magnetici, la deviazione dell'elettrometro è molto maggiore di prima, spesso più che doppia. Orbene, la nuova spiegazione proposta dai detti autori ha come punto di partenza una supposta diminuzione della discesa di potenziale catodica prodotta dal campo. Posso quindi dispensarmi dal discuterla.

(<sup>1</sup>) Rend. del R. Istituto Lombardo, 10 febbrajo 1912.



Farò notare per ultimo, a proposito del richiamo fatto a pag. 266, che ha bisogno di essere dimostrata la legittimità dell'applicazione, al caso dei gas rarefatti, del risultato ottenuto da J. J. Thomson trattando la questione del trasporto di ioni per opera di un campo magnetico, perchè tale trattazione è basata sulla ipotesi, che la viscosità del mezzo in cui si muove uno ione sia tale, da far sì che la sua velocità risulti proporzionale alla forza agente su di esso; e ciò non sembra sempre ammissibile nel caso di un gas rarefatto.

*Chimica fisica. — Sopra alcune proprietà colloidali della emoglobina. Modificazioni della viscosità e della tensione superficiale di sospensioni di metemoglobina per l'azione di HCl e di NaOH* <sup>(1)</sup>. Nota II del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI <sup>(2)</sup>.

La metemoglobina pura, precipitata mediante dialisi prolungata di una soluzione acquosa di ossiemoglobina <sup>(3)</sup>, è un materiale ottimo per indagare le modificazioni di viscosità e di tensione superficiale che una sospensione subisce quando la sostanza si scioglie sotto l'influenza di acidi o di alcali; perchè, mentre la metemoglobina preparata nel modo detto è affatto insolubile in acqua, dà poi una soluzione limpidissima quando la si tratta con un acido (per es. HCl) o con una base (per es. Na OH) in quantità sufficiente. Sciogliendosi, la metemoglobina si trasforma, nel primo caso in cloruro di metemoglobina, nel secondo in metemoglobinato di sodio: due composti salini, dei quali il secondo è notevolmente più dissociabile.

Inoltre si sa <sup>(4)</sup>, che per l'aggiunta di un eccesso di Na Cl al cloruro di metemoglobina o al metemoglobinato sodico, la sostanza sciolta precipita. Ora non mi sembra privo d'interesse il vedere come si modifichino la viscosità e la tensione superficiale delle soluzioni in simili condizioni.

Ho fatto i seguenti esperimenti: Preparata una sospensione unica di metemoglobina precipitata in forma di minuti granuli, da questa ho preso via via le porzioni che mi sono servite per le ricerche di tensione superficiale (« numero di gocce », quasi sempre dallo stesso stalagmometro) e per le poche determinazioni di viscosità (« tempo di deflusso » per lo stesso viscosimetro di Ostwald e alla stessa temperatura). Determinato il « numero di gocce » della sospensione originale, volta per volta, ho aggiunto a gocce le

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia di Napoli.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 24 agosto 1913.

<sup>(3)</sup> Circa la preparazione della metemoglobina e la proprietà di questa sostanza come fu da me ottenuta, ved. Rend. R. Accad. dei Lincei (ser. 5<sup>a</sup>), vol. 22, pag. 141 (1913).

<sup>(4)</sup> loc. cit.



soluzioni (per lo più 0,1 e 0,2 *n*) di HCl e di Na OH, avendo già calcolato quante gocce occorrevano di ciascuna soluzione per fare 1 cm<sup>3</sup>. Naturalmente, il volume originale della sospensione veniva così ad essere aumentato del volume totale di soluzione aggiunta. Siccome, però, le soluzioni adoperate di HCl e di Na OH per sè stesse hanno una tensione superficiale quasi eguale a quella dell'acqua, e la semplice diluizione della sospensione o della soluzione di metemoglobina non potrebbe avere per effetto che di aumentarne la tensione superficiale e diminuirne la viscosità (poichè, come si vedrà, l'effetto è, in realtà, opposto); si deve concludere che le modificazioni osservate non sono essenzialmente dovute alla detta diluizione.

Oltre che su sospensioni, ho sperimentato anche sopra soluzioni di metemoglobina non dializzata, tanto da provocare la precipitazione della sostanza; e sopra queste soluzioni contenenti metemoglobina sospesa.

ESPERIENZA I. — Stalagmometro che dà 40,5 gocce di acqua alla temper. 22°,5 C.

| Sospensione di metemoglobina cm <sup>3</sup> 10  | Gocce | Temp. |
|--------------------------------------------------|-------|-------|
| 40,3                                             | 23° C |       |
| " " " + cm <sup>3</sup> 0,125 Na OH 0,1 <i>n</i> | 40,8  | "     |
| " " " + " 0,125 " "                              | 40,9  | "     |
| " " " + " 0,125 " "                              | 41,2  | "     |
| " " " + " 0,125 " "                              | 41,8  | 23°,5 |
| " " " + " 0,125 " "                              | 42,0  | "     |
| " " " + " 0,125 " "                              | 42,8  | "     |
| " " " + " 0,150 " "                              | 43,5  | "     |
| " " " + " 0,150 " "                              | 43,8  | "     |
| " " " + " 0,125 " "                              | 44,2  | 22°,5 |
| " " " + " 0,550 " "                              | 45,5  | "     |
| " " " + " 0,650 " "                              | 44,5  | "     |

La sospensione si è notevolmente chiarificata.  
Il liquido è divenuto limpido e viscoso

ESPERIENZA II. — Stalagmometro che dà 40,5 gocce di acqua alla temper. 23°,8 C.

| Sospensione di metemoglobina cm <sup>3</sup> 10 | Gocce     | Temp. |
|-------------------------------------------------|-----------|-------|
| 40,5                                            | 23,8° C   |       |
| " " " + 4 gocce soluz. 0,2 <i>n</i> Na OH       | 41,0-42,5 | "     |
| " " " + 4 " " "                                 | 43,2-45,1 | "     |
| " " " + 4 " " "                                 | 45,2-45,4 | 24° C |
| " " " + 12 " " "                                | 44,6-40,6 | "     |
| " " " + 8 gocce soluz. Na OH <i>n</i>           | 46,0 46,5 | "     |
| " " " + 8 " " "                                 | 47,2-47,2 | "     |
| " " " " (il giorno seguente)                    | 47,2      | "     |

ESPERIENZA III. — Stalagmometro che dà 40,5 gocce d'acqua alla temper. 23° C.

| Soluzione di metemoglobina con metemoglobina sospesa cm <sup>3</sup> 10 | Gocce     | Temp. |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|
| 44,0-44,5                                                               | 23° C     |       |
| " " " + 1 goccia soluz. 0,2 <i>n</i> Na OH                              | 44        | "     |
| " " " + 1 " " "                                                         | 43,8-43,5 | "     |

|                                  |   |   |        |                |       |      | Gocce     | Temp.                         |
|----------------------------------|---|---|--------|----------------|-------|------|-----------|-------------------------------|
| Soluzione di metemoglobina ..... | + | 1 | goccia | soluz.         | 0,2 n | NaOH | 43,6-44,3 | 23° C                         |
| "                                | " | " | +      | 1              | "     | "    | 44,6-44,6 | "                             |
| "                                | " | " | +      | 1              | "     | "    | 44,8-44,9 | Liquido sempre torbido        |
| "                                | " | " | +      | 1              | "     | "    | 45,2-45,3 | "                             |
| "                                | " | " | +      | 1              | "     | "    | 45,5-46,3 | "                             |
| "                                | " | " | +      | 1              | "     | "    | 46,4      | "                             |
| "                                | " | " | +      | 1              | "     | "    | 46,6-46,8 | Liquido più rosso, ma torbido |
| "                                | " | " | +      | 1              | "     | "    | 47,0-47,5 | "                             |
| "                                | " | " | +      | 1              | "     | "    | 47,5-47,8 | "                             |
| "                                | " | " | +      | 1              | "     | "    | 47,5-47,8 | Liquido più chiaro            |
| "                                | " | " | +      | 2              | gocce | "    | 47,5      | "                             |
| "                                | " | " | +      | 3              | "     | "    | 47,8-48,2 | Liquido del tutto limpido     |
| "                                | " | " | +      | 3              | "     | "    | 47        | 23° C                         |
| "                                | " | " | "      | (dopo due ore) |       |      | 47,8      | "                             |

I risultati di questo esperimento sono serviti per costruire la curva della fig. 1.

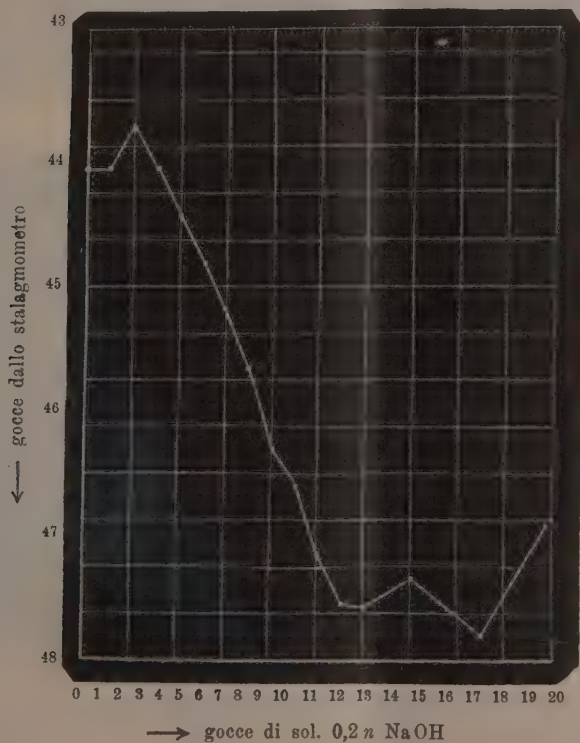


FIG. 1

ESPERIENZA IV. — Stalagmometro che dà gocce 40,5 di acqua alla temper. 23° C.  
Viscosimetro che dà per l'acqua un tempo di deflusso  $t = 1' 17'' \frac{1}{6}$  a 23° C.

| Sospensione di metemoglobina cm <sup>3</sup> 10 |                               | Gocce  | t                     | Temp. |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|--------|-----------------------|-------|
| "                                               | "                             | 40,5   | 1' 18"                | 23° C |
| "                                               | " + 10 gocce soluz. 0,1 n HCl | 42,2   | 1' 22"                | "     |
| "                                               | " + 10 " "                    | 47,4   | 1' 49'' $\frac{1}{6}$ | "     |
| Il liquido si è quasi del tutto chiarificato    |                               |        |                       |       |
| "                                               | " + 10 " "                    | 53,5   | 1' 37'' $\frac{1}{6}$ | "     |
| "                                               | " + 10 " "                    | 54,2   | 1' 31'' $\frac{1}{6}$ | "     |
| "                                               | " + 10 " "                    | 52,5   | 1' 25" —              | "     |
| "                                               | " + 20 gocce sol. 0,1 n NaOH  | 54,6   | 1' 21'' $\frac{1}{6}$ | "     |
| "                                               | " + 20 " "                    | 52,2   | 1' 18" —              | "     |
| "                                               | " + 10 " "                    | 48,3   | 1' 18" —              | "     |
| Il liquido incomincia a intorbidarsi            |                               |        |                       |       |
| "                                               | " + 5 " "                     | 45 (?) |                       |       |

Man mano si forma un precipitato granuloso così abbondante, che riesce impossibile determinare il numero delle gocce e il tempo di deflusso.

Coi dati numerici di questo esperimento ho costruito la curva della fig. 2, che riguarda la tensione superficiale, e quella della fig. 3, che si riferisce alle modificazioni di viscosità.

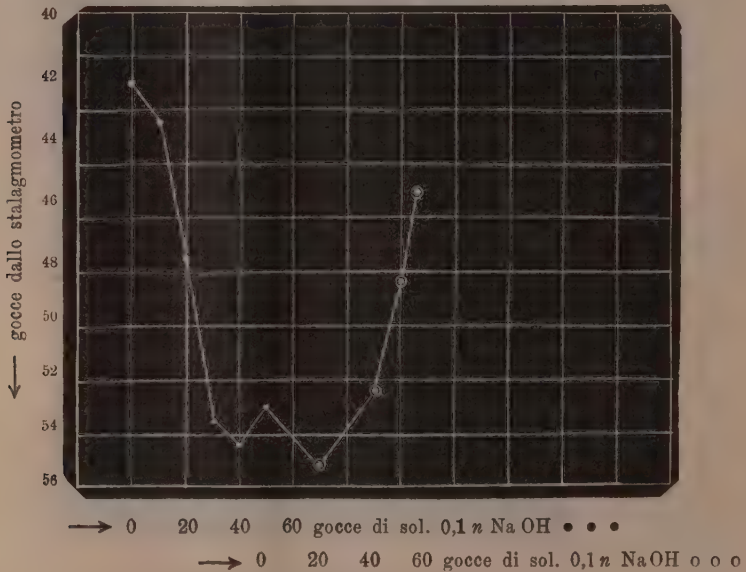


FIG. 2.

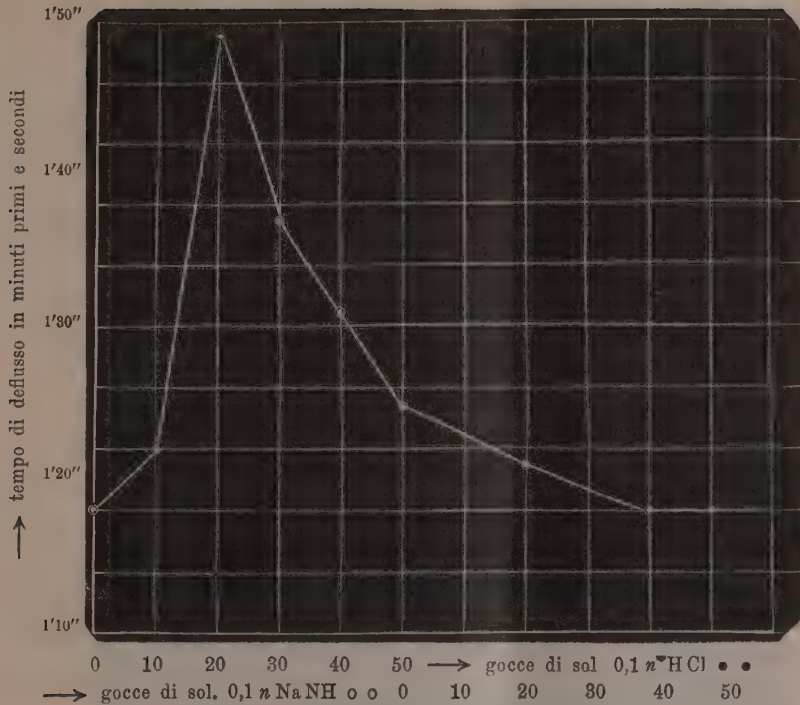


Fig. 3.

ESPERIENZA V. — Stalagmometro che dà 40,5 gocce di acqua a 23° C.

Soluzione e sospensione di

|    |               |                             | Gocce     | Temp.                        |
|----|---------------|-----------------------------|-----------|------------------------------|
| a) | metemoglobina | 10 cm <sup>3</sup>          | 45,5-45,7 | 23° C                        |
| b) | "             | + 5 gocce soluz. 0,2 N NaOH | 48,3      | " Liquido torbido            |
| c) | "             | + 15 " "                    | 49,4      | " Liquido rosso-cupo         |
| d) | "             | + 25 " "                    | 47,8      | " Soluzione limpida          |
| e) | "             | + 25 gocce soluz. 0,2 N HCl | 48,5      | " Il liquido non s'intorbida |
| f) | "             | + 10 " "                    | 47,8      | " Il liquido si intorbida    |
| g) | "             | + 5 " "                     | 48,8      | " Abbondante precipit.       |

Si lascia sedimentare il precipitato.

Il liquido soprastante dà ancora 48,7 gocce.

Alla soluzione c) si aggiunge 1 gr. di NaCl in sostanza, e ve lo si fa sciogliere. La soluzione rimane limpida; essa dà 52,2 gocce.

Vi si sciolgono altri 2 gr. di NaCl in sostanza. Si forma abbondante precipitato. Si decanta il liquido soprastante; esso dà 53 1/2 gocce.

Si divide il liquido *d*) dell'esperimento precedente in due parti eguali.

|                        |                |                                 |   |   |            |
|------------------------|----------------|---------------------------------|---|---|------------|
| <i>Prima porzione:</i> |                |                                 |   |   | gocce 47,8 |
| "                      | Vi si aggiunge | 1 goccia soluz. 2 <i>n</i> NaCl | " | " | 48,7       |
| "                      | "              | 2 gocce " " "                   | " | " | 48,7       |
| "                      | "              | 1 goccia " " "                  | " | " | 48,7       |
| "                      | "              | 3 gocce " " "                   | " | " | 50,1       |
| "                      | "              | 3 gocce " " "                   | " | " | 50,8       |

Il liquido è notevolmente torbido

L'ulteriore aggiunta di soluz. 2 *n* di NaCl non modifica il numero delle gocce. Il giorno seguente, si trova notevole quantità di precipitato sedimentato.

Il liquido soprastante dà . . . . . gocce 49-50

Si aggiunge NaCl in sostanza, tanto da precipitare quasi tutta la metemoglobina. Si lascia sedimentare il precipitato.

Il liquido soprastante dà . . . . . gocce 52

|                          |                                           |   |   |               |
|--------------------------|-------------------------------------------|---|---|---------------|
| <i>Seconda porzione:</i> |                                           |   |   | gocce 47,8-48 |
|                          | Diluita con egual volume di acqua dà      | " | " | 46,3-47,2     |
|                          | " " "                                     | " | " | 45,5-44,8     |
|                          | Lo stesso liquido, il giorno seguente, dà | " | " | 46,2          |

ESPERIENZA VI. — Stalagmometro che dà 40,5 gocce di acqua a 22°,5 C. La soluzione 2 *n* di NaCl dà gocce 41,3.

Soluzione dializzata di metemoglobina poco concentrata contenente pochissima metemoglobina sospesa cm<sup>3</sup> 10 . . . . . gocce 44,6 temper. 22°,5 C

|       |                                          |   |         |                        |
|-------|------------------------------------------|---|---------|------------------------|
| " " " | + 2 cm <sup>3</sup> sol. 2 <i>n</i> NaCl | " | 45,3    | " "                    |
| " " " | + " " "                                  | " | 45,3-46 | " Il liq. s'intorbidia |

ESPERIENZA VII. — Soluzione di metemoglobina, in due porzioni: a una si aggiungono quantità crescenti di NaOH; all'altra, quantità crescenti di HCl. Coi risultati ottenuti si costruisce l'unica curva della fig. 4.

| Moli NaOH<br>aggiunte per litro<br>soluzione | Numero delle gocce               | Moli HCl<br>aggiunte per litro<br>soluzione | Numero delle gocce               |
|----------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------|
| 0,00000                                      | 58 <sup>1</sup> / <sub>22</sub>  | 0,00000                                     | 58                               |
| 0,00010                                      | 58 <sup>4</sup> / <sub>22</sub>  | 0,00003                                     | 58 <sup>4</sup> / <sub>22</sub>  |
| 0,00021                                      | 58 <sup>11</sup> / <sub>22</sub> | 0,00012                                     | 58 <sup>12</sup> / <sub>22</sub> |
| 0,00048                                      | 59 <sup>11</sup> / <sub>22</sub> | 0,00091                                     | 68                               |
| 0,0100                                       | 62                               | 0,00230                                     | 68 <sup>10</sup> / <sub>22</sub> |

CONCLUSIONI. — Dagli esperimenti sopra riferiti risultano le seguenti conclusioni:

1. Le sospensioni acquose di metemoglobina pura (dializzata per quattro mesi o più) hanno una viscosità ed una tensione superficiale poco differenti da quelle dell'acqua distillata.



2. Quando la metemoglobina sospesa passa in soluzione, sotto l'influenza dell'HCl o della NaOH, la viscosità del liquido (che prima è una sospensione-soluzione, e da ultimo una soluzione perfetta) aumenta; la tensione superficiale diminuisce. La tensione superficiale raggiunge un valore, oltre il quale, per quanto acido o alcali venga poi aggiunto, non si abbassa più, cioè raggiunge un minimo, che sembra essere indipendente dalla concentrazione della metemoglobina sciolta, entro certi limiti. L'aggiunta ulteriore di un piccolo eccesso di acido o di alcali non esercita un'azione degna di nota sulla tensione superficiale (vedere figg. 1 e 2).

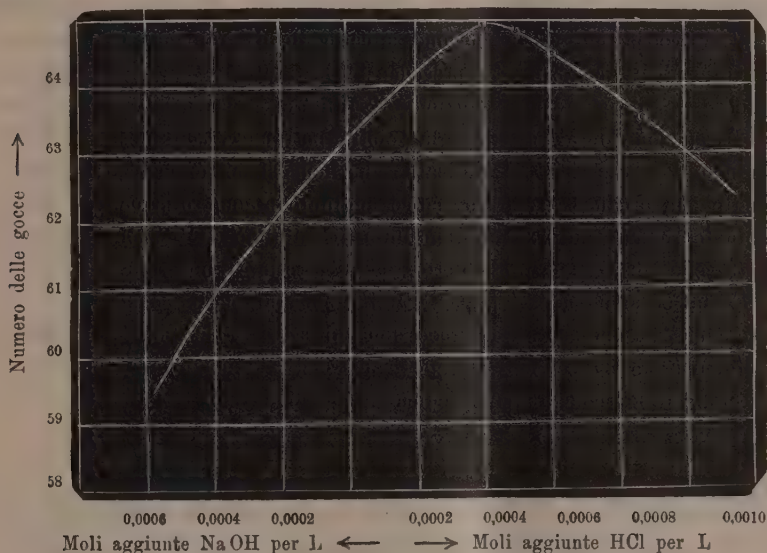


FIG. 4.

3. Neutralizzando l'acido con volumi eguali di alcali egualmente concentrato, o di alcali con acido, mentre la metemoglobina sciolta torna a precipitare, la tensione superficiale, già diminuita, torna ad aumentare.

4. La viscosità, aumentata per aggiunta di HCl, torna a diminuire notevolmente quando si aggiunge un eccesso di acido (fig. 3), e tende a raggiungere il valore primitivo, sebbene non si osservi precipitazione della sostanza sciolta. A spiegazione di questo fatto, si possono invocare i risultati analoghi ottenuti da varii autori in esperimenti sulla sialalbumina. L'eccesso di acido fa retrocedere la dissociazione del cloruro di metemoglobina, cioè fa diminuire la concentrazione dei metemoglobinioni, da cui dipende l'aumento della viscosità.

5. L'aggiunta di cloruro sodico alla soluzione di metemoglobinato sodico produce una ulteriore, piccola ma costante, diminuzione della tensione su-

perficiale (Esp. V); l'aggiunta dello stesso sale alla soluzione di metemoglobina pura (non dializzata fino a determinarne la precipitazione), non esercita un'azione analoga degna di nota.

6. Da precedenti esperienze <sup>(1)</sup> risulta che, contrariamente alla viscosità, il cui aumento dipende dalla concentrazione attuale degli ioni proteici, l'abbassamento della tensione superficiale dipende principalmente dalle molecole di proteina non dissociate.

L'abbassamento della tensione superficiale da me osservato nelle sospensioni di metemoglobina in seguito all'azione dell' HCl o della NaOH, dipende essenzialmente dal passare della sostanza, sospesa, allo stato di soluzione. Eventuali variazioni della tensione superficiale di soluzioni di metemoglobina dipendenti, come quelle precedenti constatate da me in collaborazione col dott. E. d'Agostino in soluzioni di albumina, da variazioni dello stato di dissociazione della sostanza già sciolta, potranno essere messe in evidenza solo mediante ricerche più delicate, che non siano le presenti. Tuttavia, l'effetto che produce il cloruro sodico aggiunto a una soluzione di metemoglobinato sodico, che già ha raggiunto il minimo di tensione superficiale (effetto che consiste, come ho detto, in un'ulteriore abbassamento della tensione), mi pare che non possa spiegarsi se non ammettendo che esso sia la espressione di una parziale retrocessione della dissociazione del metemoglobinato, operata dai sodioni aggiunti, cioè della formazione di molecole indissociate di metemoglobinato sodico a spese dei rispettivi ioni.

**Matematica.** — *Sulle varietà algebriche che posseggono integrali semplici funzionalmente dipendenti.* Nota di ANNIBALE COMESSATTI, presentata dal Corrisp. F. SEVERI <sup>(2)</sup>.

È noto che una superficie algebrica irregolare la quale possieda due integrali semplici di seconda (o, in particolare, di prima) specie algebricamente indipendenti, che siano funzioni uno dell'altro, contiene un fascio irrazionale di curve; e ancora si sa che tale proprietà si verifica tutte le volte che fra il genere geometrico  $p_g$  ed il genere aritmetico  $p_a$  della superficie intercede la disuguaglianza

$$p_g \geq 2(p_a + 2).$$

<sup>(1)</sup> Fil. Bottazzi e E. d'Agostino, Rend. R. Accad. dei Lincei (serie 5<sup>a</sup>), vol. 21, pag. 561, an. 1912.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1913.

Il ponte di passaggio fra questi due interessanti teoremi — dovuti rispettivamente a de Franchis <sup>(1)</sup> e Castelnuovo <sup>(2)</sup> — è fornito dalla relazione di Picard in virtù della quale, dati due integrali semplici di 1<sup>a</sup> specie funzionalmente indipendenti, si può formare un ben determinato integrale doppio di 1<sup>a</sup> specie che deriva razionalmente da quelli.

L'estensione del teorema di de Franchis, alle varietà algebriche era prevedibile; ma non si poteva altrettanto affermare della disuguaglianza di Castelnuovo finchè rimanevano sconosciute quelle relazioni — messe recentemente in luce da Severi <sup>(3)</sup> — che estendono alle varietà il risultato di Picard dando il modo di costruire razionalmente un integrale s-plo di 1<sup>a</sup> specie appena sian noti s integrali semplici di 1<sup>a</sup> specie funzionalmente indipendenti.

Profittando dei risultati di Severi, mi son proposto di attuare le suddette previsioni, e son giunto abbastanza agevolmente alle conclusioni desiderate.

In questa Nota estendo alle varietà il teorema de Franchis, poggiandone la dimostrazione sopra una osservazione assai semplice, di carattere analitico; in due Note successive stabilirò due disuguaglianze che possono considerarsi come estensioni di quella del Castelnuovo alle varietà a tre dimensioni, applicandole a caratterizzare le varietà di genere geometrico *uno* e quelle d'irregolarità tridimensionale negativa, e in fine accennando all'estensione relativa al caso delle varietà superiori.

### 1. Osservazione preliminare.

Date  $l$  funzioni analitiche indipendenti  $u_1, u_2, \dots, u_l$  delle variabili complesse  $x_1, x_2, \dots, x_k$  ( $l \leq k$ ), siano  $u_{l+1}, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$  altre  $l+1$  funzioni, pure analitiche, delle stesse variabili, tali che valga l'identità

$$(1) \quad du_{l+1} \equiv \lambda_1 du_1 + \lambda_2 du_2 + \dots + \lambda_l du_l;$$

(<sup>1</sup>) de Franchis, *Sulle superficie algebriche le quali contengono un fascio irrazionale di curve*, Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tom. XX (1905), pp. 49-54.

(<sup>2</sup>) Castelnuovo, *Sulle superficie aventi il genere aritmetico negativo*, Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tom. XX (1905), pp. 55-60. Il risultato di Castelnuovo è stato ulteriormente precisato da Rosenblatt in vari lavori: cfr. p. es. *Sur les surfaces irrégulières dont les genres satisfont à l'inégalité  $p_g \geq 2(p_a + 2)$* , Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tom. XXXV (1913), pp. 237-244.

(<sup>3</sup>) Severi, *Relazioni tra gl'integrali semplici e gl'integrali multipli di 1<sup>a</sup> specie di una varietà algebrica*, Annali di Matematica pura ed applicata (3), tom. XX, pp. 201-216. A proposito d'una citazione bibliografica contenuta in questo suo lavoro, il prof. Severi mi prega di avvertire che la relazione ch'egli attribuisce a Nöther, *Mathematische Annalen*, Bd. 29 (1886), pag. 366, fu data prima da Picard, *Journal de Mathématiques* (4), tom. I (1885), pag. 285.

ci proponiamo di provare che si ha

$$(2) \quad \lambda_i \equiv \varphi_i(u_1, u_2, \dots, u_l), \quad (i = 1, 2, \dots, l),$$

cioè che le  $\lambda$  si possono considerare come funzioni di  $u_1, u_2, \dots, u_l$ .

Invero, siccome le  $u_1, u_2, \dots, u_l$  sono funzioni indipendenti delle  $x$ , potremo, operando un cambiamento di variabili, considerare  $u_{l+1}, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$  come funzioni di  $u_1, u_2, \dots, u_l$  e di  $k-l$  fra le  $x$ , ad esempio  $x_1, x_2, \dots, x_{k-l}$ . Rispetto a queste nuove variabili varrà l'identità

$$du_{l+1} \equiv \sum_{i=1}^l \frac{\partial u_{l+1}}{\partial u_i} du_i + \sum_{j=1}^{k-l} \frac{\partial u_{l+1}}{\partial x_j} dx_j \equiv \sum_{i=1}^l \lambda_i du_i,$$

da cui seguiranno le

$$(3) \quad \frac{\partial u_{l+1}}{\partial x_j} \equiv 0, \quad \frac{\partial u_{l+1}}{\partial u_i} \equiv \lambda_i, \quad (j = 1, 2, \dots, k-l), (i = 1, 2, \dots, l),$$

la prima delle quali prova che  $u_{l+1}$  è indipendente da  $x_1, x_2, \dots, x_{k-l}$ , cioè si può considerare come funzione di  $u_1, u_2, \dots, u_l$ . Tale proprietà spetterà dunque anche alle derivate di  $u_{l+1}$  rapporto alle  $u$ , cioè — per la seconda delle (3) — alle  $\lambda$ , c. d. d.

Il risultato ottenuto vale evidentemente anche se le  $u$  e le  $\lambda$  son funzioni analitiche del punto variabile sopra una varietà algebrica a  $k$  dimensioni  $V_k$ , coll'osservazione che in tal caso le (2) (3) sono verificate soltanto sulla  $V_k$  stessa.

2. *Esistenza di un sistema d'indice 1 e d'irregolarità bidimensionale  $> 0$  di varietà algebriche subordinate, sopra ogni varietà algebrica  $V_k$  d'irregolarità bidimensionale  $q > 0$ , con  $l+1 \leq k$  integrali semplici (trascendenti) funzionalmente dipendenti.*

Sia  $V_k$  una varietà algebrica irriducibile a  $k$  dimensioni, che possiamo supporre immersa in uno spazio  $S_{k+1}(x_1, x_2, \dots, x_k, z)$ , la quale possieda  $q$  integrali semplici di 1<sup>a</sup> specie linearmente indipendenti

$$(4) \quad u_i \equiv \int P_{i1} dx_1 + P_{i2} dx_2 + \dots + P_{ik} dx_k, \quad (i = 1, 2, \dots, q);$$

ci proponiamo di dimostrare che:

*Se gli  $l+1 \leq k$  integrali  $u_1, u_2, \dots, u_{l+1}$  sono funzionalmente dipendenti senza che lo siano  $l$  tra essi, allora la  $V_k$  contiene un sistema  $\infty^l$ , d'indice 1, di varietà algebriche  $M_{k-l}$  di livello costante per  $u_1, u_2, \dots, u_{l+1}$ , che perciò ha l'irregolarità bidimensionale almeno uguale ad  $l+1$ .*

Am messo il teorema per le  $V_{k-l}$  ( $l > 0$ ), incominciamo coll'osservare che, a causa del legame funzionale supposto esistente fra  $u_1, u_2, \dots, u_{l+1}$ , sarà, su  $V_k$ , identicamente nulla la matrice

$$(5) \quad \|P_{i1}, P_{i2}, \dots, P_{ik}\|, \quad (i = 1, 2, \dots, l+1),$$



e perciò le equazioni

$$(6) \quad P_{1i} \mu_1 + P_{2i} \mu_2 + \dots + P_{l-1i} \mu_{l-1} = 0, \quad (i=1, 2, \dots, k),$$

ammetteranno come soluzioni per  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{l-1}$  certe espressioni formate coi minori della (15), cioè certe *funzioni razionali* di  $x_1, x_2, \dots, x_n, z$ . E si noti che nessuna delle  $\mu$  potrà essere identicamente nulla, perchè, se ad esempio lo fosse la  $\mu_{l-1}$ , risulterebbe nulla la matrice formata colle prime  $l$  righe della (15) e quindi  $u_1, u_2, \dots, u_l$  sarebbero funzionalmente dipendenti. Posto  $\lambda_i = -\frac{\mu_i}{\mu_{l-1}}$ , ( $i=1, 2, \dots, l$ ), dalle (6), (4) seguirà la

$$du_{l-1} \equiv \lambda_1 du_1 + \lambda_2 du_2 + \dots + \lambda_l du_l,$$

la quale prova che alle funzioni razionali (non identicamente nulle)  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$  si può applicare l'osservazione del n. 1, e che perciò, a norma della (2), esse sono del tipo

$$(17) \quad \lambda_i \equiv \varphi_i(u_1, u_2, \dots, u_l), \quad (i=1, 2, \dots, l).$$

Anzitutto osserviamo che le funzioni  $\varphi_i$  non possono ridursi tutte a delle costanti (<sup>1</sup>). Invero, allora, tenendo conto della seconda delle (3), la relazione funzionale, che intercede fra  $u_1, u_2, \dots, u_{l-1}$ , si ridurrebbe a una relazione lineare a coefficienti costanti, e quindi  $u_1, u_2, \dots, u_{l-1}$  risulterebbero linearmente dipendenti.

Adunque qualcuna delle  $\varphi_i$  dipenderà effettivamente dalle  $u$ , e perciò una fra le relazioni (17) si potrà scrivere

$$(18) \quad \lambda \equiv \varphi(u_1, u_2, \dots, u_r),$$

$\lambda$  essendo una funzione razionale di  $x_1, x_2, \dots, x_k, z$ , e  $\varphi$  una funzione che dipende effettivamente dagli argomenti  $u_1, u_2, \dots, u_r$ .

L'equazione  $\lambda = \text{cost}$  stacca su  $V_k$  una  $V_{k-1}$  algebrica variabile in un fascio che potrà eventualmente esser composto con un altro fascio (razionale o irrazionale) irriducibile  $\Phi$  di  $V_{k-1}$ . Poichè la relazione (18) è verificata, per un conveniente valore di  $\lambda$ , sopra una  $V_{k-1}$  di  $\Phi$ , su questa gl'integrali  $u_1, u_2, \dots, u_r$  saranno funzionalmente dipendenti. E siccome sulla  $V_{k-1}$  generica di  $\Phi$ ,  $r-1$  fra quegl'integrali (ad esempio  $u_1, u_2, \dots, u_{r-1}$ ) non possono essere funzionalmente legati, perchè ciò porterebbe ad una relazione del tipo

$$F(u_1, u_2, \dots, u_{r-1}, \lambda) = 0,$$

ed eliminando  $\lambda$  fra essa e la (18) si otterrebbe una relazione fra  $u_1, u_2, \dots, u_r$  valida su tutta la  $V_k$ , così, tenuto conto che  $r \leq l \leq k-1$ , si potrà

(<sup>1</sup>) Poichè  $u_1, u_2, \dots, u_l$  sono funzionalmente indipendenti, se una delle  $\varphi$  è costante rispetto ad  $x_1, x_2, \dots, x_k$ , lo è anche rispetto ad  $u_1, u_2, \dots, u_l$ .



applicare alla  $V_{k-1}$  il teorema ammesso per le  $V_{k-i}$  e concludere che sulla generica  $V_{k-1}$  di  $\Phi$  le varietà di livello costante per  $u_1, u_2, \dots, u_r$  sono  $W_{k-r}$  algebriche formanti su ogni  $V_{k-1}$  un sistema  $\infty^{r-1}$  d'indice 1, e quindi entro  $V_k$  un sistema  $T, \infty^r$ , d'indice 1 <sup>(1)</sup>.

Sulla  $W_{k-r}$  generica di  $T$  gl'integrali  $u_{r+1}, u_{r+2}, \dots, u_{l+1}$  saranno funzionalmente dipendenti, perchè in virtù del legame esistente su  $V_k$  fra  $u_1, u_2, \dots, u_{l+1}$ , se si considera sulla  $W_{k-r}$  il luogo dei punti in cui  $u_{r+1}, u_{r+2}, \dots, u_l$  sono costanti, ivi sarà costante anche  $u_{l+1}$  (perchè già lo sono  $u_1, u_2, \dots, u_r$ ). Inoltre  $l-r$  fra gli  $l-r+1$  integrali considerati non potranno essere funzionalmente dipendenti sulla generica  $W_{k-r}$ , perchè altrimenti esisterebbe una relazione, valida su tutta la  $V_k$ , fra quegli  $l-r$  integrali ed  $u_1, u_2, \dots, u_r$ . Siccome infine  $l-r+1 \leq k-r$ , così si potrà applicare alla  $W_{k-r}$  generica di  $T$  il teorema ammesso per le  $V_{k-i}$ , e concludere che su essa le varietà di livello costante per  $u_{r+1}, u_{r+2}, \dots, u_{l+1}$  saranno  $M_{k-l}$  algebriche, le quali entro  $V_k$  risulteranno di livello costante per  $u_1, u_2, \dots, u_{l+1}$  e formeranno un sistema  $\infty^l \Sigma$ , d'indice 1. Inoltre gli integrali  $u_1, u_2, \dots, u_{l+1}$  risulteranno in definitiva integrali di 1<sup>a</sup> specie linearmente indipendenti appartenenti all'ente algebrico  $\Sigma$ , cosicchè questo avrà l'irregolarità bidimensionale almeno eguale ad  $l+1$ . Il teorema proposto è dunque completamente dimostrato.

OSSERVAZIONE. — L'ipotesi che gl'integrali  $u_1, u_2, \dots, u_{l+1}$  siano di 1<sup>a</sup> specie, entra in gioco nella dimostrazione precedente solo quando si vuol provare che l'irregolarità bidimensionale del sistema  $\Sigma$  è  $\geq l+1$ . Sicchè l'esistenza del sistema  $\Sigma$  resta provata per il caso di integrali semplici qualunque; e inoltre, come ora dimostreremo, se quegli integrali sono *trascendenti* (cioè se non si riducono a funzioni razionali o a combinazioni algebrico-logaritmiche),  $\Sigma$  ha l'irregolarità bidimensionale  $> 0$ .

Si tratta, in sostanza, di provare che una varietà algebrica  $V_l$  (immagine del sistema  $\Sigma$ ) la quale possiede un integrale semplice *trascendente* di 2<sup>a</sup> o di 3<sup>a</sup> specie, ha necessariamente l'irregolarità bidimensionale positiva.

E invero, sopra una  $V_l$  d'irregolarità bidimensionale nulla tutti gli integrali semplici di 2<sup>a</sup> specie si riducono a funzioni razionali, e quelli di 3<sup>a</sup> specie a combinazioni algebrico-logaritmiche. La prima di queste due proprietà è immediata conseguenza del fatto che tutti i cicli lineari contenuti entro la Riemanniana immagine di  $V_l$  sono riducibili a punti per deformazione continua; e quanto alla seconda, essa si stabilisce facilmente imitando un ragionamento del Severi relativo al caso delle superficie regolari <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Se  $r=1$ , le  $W_{k-r}$  coincidono colle  $V_{k-1}$ .

<sup>(2)</sup> Severi, *Sulla totalità delle curve algebriche tracciate sopra una superficie algebrica* [Mathematische Annalen, Bd. LXII (1906), § 5, n. 7, pp. 211-213. L'estensione a cui accenniamo è immediata, quando si osservi che, come sulle superficie

Il teorema dimostrato in questo numero è invertibile nel senso che se la varietà  $V_k$  possiede un sistema  $\infty^l$  d'indice 1 di  $M_{k-l}$  algebriche avente l'irregolarità bidimensionale  $\geq l+1$ , essa possiede  $l+1$  integrali distinti di 1<sup>a</sup> specie, funzionalmente dipendenti. Basta osservare che su una  $V_l$  immagine del sistema  $\infty^l$ ,  $l+1$  integrali di 1<sup>a</sup> specie sono sempre funzionalmente dipendenti, e tener conto della sostituzione razionale che trasforma gli integrali di  $V_l$  in integrali di  $V_k$ .

**Matematica.** — *Teoremi di unicità nei problemi dei valori al contorno per le equazioni ellittiche e paraboliche.* Nota di MAURO PICONE, presentata dal Socio L. BIANCHI <sup>(1)</sup>.

1. Lo studio della Memoria del Dini: *Sulle equazioni alle derivate parziali del secondo ordine* <sup>(2)</sup>, nella quale trovansi stabiliti, sotto molteplici forme, numerosi teoremi di unicità nei problemi dei valori al contorno per le equazioni ellittiche e paraboliche lineari del secondo ordine, mi incita alla pubblicazione della presente Nota in cui, ai sopradetti teoremi del Maestro, ne aggiungo dei nuovi di indole diversa. I teoremi qui enunciati non dipendono da speciali ipotesi fatte sui coefficienti dell'equazione, nè dalla presupposta conoscenza di integrali particolari dell'equazione data o dell'aggiunta.

Ai risultati di questa Nota pervengo basandomi sopra un *teorema di confronto* fra due equazioni ellittiche o paraboliche del secondo ordine che è un'estensione di quello da me stabilito, confrontando due equazioni ellittiche entrambe ed autoaggiunte, nella Nota: *Un teorema sulle soluzioni delle equazioni* ecc. <sup>(3)</sup>; del quale teorema già feci applicazione per la determinazione di campi per cui vale il teorema di unicità nel problema di Dirichlet per la più generale equazione ellittica autoaggiunta del secondo ordine <sup>(4)</sup>.

regolari, così anche sulle varietà  $V_l$  d'irregolarità bidimensionale nulla, le  $V_{l-1}$  di singolarità logaritmica per un integrale di 3<sup>a</sup> specie sono linearmente dipendenti. Questa proprietà si prova a sua volta per induzione supponendola valida per le sezioni iperpiane di  $V_l$  (che hanno anch'esse l'irregolarità bidimensionale nulla) e approfittando di noti criteri d'equivalenza per le  $V_{l-1}$  contenute in  $V_l$ .

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 10 settembre 1913.

<sup>(2)</sup> R. Accademia dei Lincei, Memorie, vol. III della serie 5<sup>a</sup>.

<sup>(3)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX della serie 5<sup>a</sup>; citeremo questa Nota con la notazione  $(N_1)$ .

<sup>(4)</sup> Nella Nota: *Sul problema di Dirichlet* ecc., id. id., la citeremo colla notazione  $(N_2)$ .

2. Stabiliamo anzitutto il teorema di confronto di cui abbiamo discorso; e fin da ora avvertiamo che: *quando diremo che una data equazione è ellittica (parabolica), intenderemo ch'essa lo sia sempre, cioè in tutto il campo di definizione dei suoi coefficienti.*

Si abbia l'equazione ellittica o parabolica

$$(I) \quad L(u) \equiv \frac{\partial}{\partial x} \left( a \frac{\partial u}{\partial x} + b \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( b \frac{\partial u}{\partial x} + c \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \\ + 2h \frac{\partial u}{\partial x} + 2k \frac{\partial u}{\partial y} + Au = 0,$$

per la quale supponiamo che le funzioni

$$a, b, c, \frac{\partial a}{\partial x}, \frac{\partial b}{\partial x}, \frac{\partial b}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial y}, h, k, \frac{\partial h}{\partial x}, \frac{\partial k}{\partial y}, A,$$

siano finite e continue in un certo campo  $\Gamma$  del piano  $x, y$ , e confrontiamola coll'equazione ellittica o parabolica autoaggiunta

$$(II) \quad T(u) \equiv \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta \frac{\partial u}{\partial x} + t \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( t \frac{\partial u}{\partial x} + \tau \frac{\partial u}{\partial y} \right) + Bu = 0,$$

per la quale supponiamo che nello stesso campo  $\Gamma$  le funzioni

$$\theta, t, \tau, \frac{\partial \theta}{\partial x}, \frac{\partial t}{\partial x}, \frac{\partial t}{\partial y}, \frac{\partial \tau}{\partial y}, B,$$

siano finite e continue. Supponiamo inoltre che sia, in  $\Gamma$ ,  $a > 0$ ,  $\theta > 0$ .

Il teorema di confronto si enuncia nel modo seguente:

*Se in un campo C di  $\Gamma$  connesso e finito, di contorno c, è*

$$(1) \quad \begin{cases} a \geq \theta, \quad c \geq \tau, \quad (a - \theta)(c - \tau) - (b - t)^2 \geq 0, \\ A - \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\partial k}{\partial y} \leq B, \end{cases}$$

*ed esiste una soluzione u della (I) identicamente nulla sul contorno c di C — non identicamente nulla in C — non potrà esistere una soluzione v della (II) per la quale il rapporto*

$$\frac{u}{v}$$

*si conservi finito in C e ivi non soddisfi identicamente alle due equazioni:*

$$(2) \quad \begin{cases} \theta \frac{\partial \varphi}{\partial x} + t \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0, \\ t \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \tau \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0. \end{cases}$$

Il teorema si dimostra subito [cfr. (N<sub>1</sub>)] partendo dall'eguaglianza

$$(3) \quad \iint \left\{ a \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2b \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} + c \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right\} dx dy = \\ = \iint \left( A - \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\partial k}{\partial y} \right) u^2 dx dy,$$

nella quale, ora come sempre in seguito, intendiamo gli integrali doppi estesi al campo C. Posto, invero,

$$A - \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\partial k}{\partial y} = H,$$

dall'ipotesi che il rapporto  $\frac{u}{v}$  si conserva finito in C segue che  $\frac{u^2}{v}$  si annulla su  $c$  e che si potrà nella (3), in luogo di  $Hu^2$ , porre la sua eguale

$$- \frac{u^2}{v} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta \frac{\partial v}{\partial x} + t \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( t \frac{\partial v}{\partial x} + \tau \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right\} - (B - H) u^2,$$

dopo di che l'eguaglianza (3) si tradurrà [cfr. (N<sub>1</sub>)] nella seguente:

$$(4) \quad \iint \left\{ (a - \theta) \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2(b - t) \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} + (c - \tau) \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right\} dx dy + \\ + \iint \left\{ \theta \left( \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{u}{v} \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + 2t \left( \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{u}{v} \frac{\partial v}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{u}{v} \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \tau \left( \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{u}{v} \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \right\} dx dy + \\ + \iint (B - H) u^2 dx dy = 0.$$

Distinguiamo a questo punto il caso in cui la (II) è ellittica dall'altro in cui è parabolica. Nel primo caso, per le disequaglianze (1), essendo  $\theta > 0$ , si deduce necessariamente, dalla (4),

$$\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{u}{v} \frac{\partial v}{\partial x} \equiv \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{u}{v} \frac{\partial v}{\partial y} \equiv 0,$$

cioè che il rapporto  $\frac{u}{v}$  è costante in C e quindi ivi soddisfa alle equazioni (2).

Nel secondo caso l'integrale intermedio nel primo membro della (4) si può scrivere

$$\iint \frac{1}{\theta} \left\{ \theta \left( \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{u}{v} \frac{\partial v}{\partial x} \right) + t \left( \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{u}{v} \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right\}^2 dx dy,$$

per cui dalla (4) seguirà di nuovo che il rapporto  $\frac{u}{v}$  soddisfa in C alle equazioni (2), in questo caso coincidenti. Il teorema di confronto è dunque dimostrato.

3. Supponiamo in questo numero che l'equazione (II) sia ellittica, valendo le tre prime delle disequaglianze (1), risulterà ellittica anche l'equazione (I) e dal teorema dimostrato segue il corollario:

*In un campo C in cui esiste una soluzione della (I) o della (II) nulla sul contorno — non identicamente nulla in C — ogni soluzione della (II) non può sempre conservarsi diversa da zero.*

Da questo corollario si deduce che: *Tutti i teoremi di unicità ottenuti in  $(N_2)$  relativi agli integrali di un'equazione ellittica autoaggiunta alle derivate parziali del 2° ordine che prendono valori assegnati sul contorno di un campo connesso, valgono per l'equazione ellittica affatto generale  $L(z) = f(x, y)$ , se la quantità in  $(N_2)$  indicata con M esprime il massimo di*

$$H(x, y) \equiv A - \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\partial h}{\partial y} \quad (1).$$

4. Supponiamo ora, sino alla fine, che l'equazione (II) sia parabolica. L'equazione (I), sempre nell'ipotesi che valgano le (1), potrà essere ellittica o parabolica; e dal teorema del n. 2 segue il corollario:

*In un campo C in cui esiste una soluzione della (I) o della (II) nulla sul contorno c, non totalmente costituito da linee caratteristiche per la (II), ogni soluzione di questa non può sempre conservarsi diversa da zero.*

E invero, nell'ipotesi che una soluzione  $v$  della (II) sia sempre in C diversa da zero e una soluzione  $u$  della (I) sia nulla sul contorno  $c$  di C, dal teorema del n. 2 segue essere, in C,

$$u = v \Phi(\varphi),$$

dove  $\varphi$  designa una soluzione particolare delle equazioni coincidenti (2) e  $\Phi$  una funzione di  $\varphi$ . Se ne deduce che su  $c$  risulterà  $\Phi(\varphi) = 0$ , e quindi ch'esso è totalmente costituito da linee caratteristiche per la (II) <sup>(2)</sup>.

Dal corollario ora stabilito si deduce evidentemente che per quei campi C il cui contorno non è totalmente costituito da linee caratteristiche della equazione (II) e pei quali si sia assicurata l'esistenza di una soluzione della (II) ivi sempre diversa da zero, valgono i teoremi di unicità relativi

(1) Questa osservazione è stata anche fatta (indipendentemente da me) dal professore E. E. Levi che me la comunicò per lettera.

(2) Osserviamo che se  $v$  è una soluzione della (II) lo è anche  $v\Phi(\varphi)$ , per cui, se le equazioni (I) e (II) non hanno soluzioni comuni (circostanza questa che si può accertare, nel caso di una conveniente derivabilità dei coefficienti delle equazioni, con soli calcoli algebrici e di derivazione) è lecito nell'enunciato del corollario ora stabilito tacere la condizione che  $c$  non deve essere totalmente costituito da linee caratteristiche della equazione (II).

Osserviamo ancora che la medesima condizione si può anche sopprimere nell'ipotesi che sia, in tutto C,  $H(x, y) < B(x, y)$ .



agli integrali dell'equazione  $L(z) = f(x, y)$  che prendono sul contorno valori assegnati. Passiamo perciò alla determinazione di campi nei quali esistono soluzioni della (II), ivi sempre diverse da zero.

5. A tale scopo supponiamo che la regione  $\Gamma$ , nella quale consideriamo le due equazioni (I) e (II), sia quella in cui è sempre finito, continuo, ad un sol valore, un integrale  $\varphi(x, y)$  delle due equazioni coincidenti (2), per il quale risulti altresì, in tutto  $\Gamma$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial y} \neq 0$ .

Sarà allora lecito, per tutto  $\Gamma$ , il cambiamento di variabili indipendenti

$$\xi = x, \quad \eta = \varphi(x, y),$$

$$x = \xi, \quad y = \psi(\xi, \eta),$$

e nelle variabili  $\xi$  e  $\eta$  l'equazione (II) si scrive

$$(II') \quad \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \alpha \frac{\partial u}{\partial \xi} \right) + \beta u = 0,$$

dove, avendo posto

$$r = \theta \{ \xi, \psi(\xi, \eta) \}, \quad p = \theta_x \{ \xi, \psi(\xi, \eta) \} + \iota_y \{ \xi, \psi(\xi, \eta) \},$$

$$q = B \{ \xi, \psi(\xi, \eta) \},$$

è

$$\alpha = e^{\int_{\xi_0}^{\xi} \frac{p(s, \eta)}{r(s, \eta)} ds} \quad \beta = \frac{q}{r} e^{\int_{\xi_0}^{\xi} \frac{p(s, \eta)}{r(s, \eta)} ds},$$

mentre il campo  $\Gamma$  si trasforma in un campo  $\Gamma'$  del piano  $\xi, \eta$ .

Diciamo  $M$  il massimo di  $\beta$  in  $\Gamma'$  e  $m$  il minimo di  $\alpha$ . Vogliamo dimostrare che in un campo  $R'$  di  $\Gamma'$  limitato da due caratteristiche  $\eta = \eta_0$ ,  $\eta = \eta_1$  ( $\eta_0 < \eta_1$ ) e da due curve  $c_0$  e  $c_1$  rispettivamente di equazioni

$$\xi = m_0(\eta), \quad \xi = m_1(\eta), \quad \eta_0 \leq \eta \leq \eta_1,$$

con  $m_0(\eta)$  e  $m_1(\eta)$  funzioni finite, continue, ad un sol valore, per le quali, essendo  $m_0(\eta) \leq m_1(\eta)$ , risulta

$$m_1(\eta) - m_0(\eta) \leq \delta < \pi \sqrt{\frac{m}{M}} \quad (1),$$

esiste un integrale della (II') ivi sempre diverso da zero.

(1) La disuguaglianza scritta perderebbe senso nel caso di  $M$  negativo o nullo; in questo caso dobbiamo intendere che la differenza  $m_1(\eta) - m_0(\eta)$  non è soggetta ad alcuna limitazione, all'infuori di quella proveniente dalla condizione che le curve  $c_1$  e  $c_0$  devono appartenere alla regione  $\Gamma'$ .

Diciamo perciò  $v_1$  e  $v_2$  due integrali *indipendenti* dell'equazione (II'), e consideriamo l'integrale della medesima equazione

$$v(\xi, \eta) \equiv v_2 \{ m_0(\eta) - \sigma, \eta \} v_1(\xi, \eta) - v_1 \{ m_0(\eta) - \sigma, \eta \} v_2(\xi, \eta),$$

che si annulla sopra la curva  $\xi = m_0(\eta) - \sigma$ , avendo designato con  $\sigma$  una costante piccolissima minore di

$$\pi \sqrt{\frac{m}{M}} - \delta.$$

Dico che l'integrale  $v(\xi, \eta)$  è sempre diverso da zero in  $R'$ . Ed invero, se  $\bar{\eta}$  è l'ordinata di un punto di  $R'$  in cui si annulla  $v$ , l'equazione ordinaria del second'ordine

$$\frac{d}{d\xi} \left\{ \alpha(\xi, \bar{\eta}) \frac{du}{d\xi} \right\} + \beta(\xi, \bar{\eta}) u = 0$$

possiederebbe l'integrale  $v(\xi, \bar{\eta})$  avente due zeri consecutivi distanti fra loro per meno di  $\pi \sqrt{\frac{m}{M}}$ ; il che è impossibile, come subito deriva dal teorema di confronto di Sturm per le equazioni ordinarie.

Ritornando alle variabili  $x$  e  $y$ , possiamo, dopo ciò, enunciare il teorema:

*Detti  $m$  e  $M$  il minimo e il massimo in  $\Gamma$  rispettivamente delle funzioni*

$$\alpha(x, y) = e^{\int_{x_0}^x \frac{\theta_x(s, y) + t_y(s, y)}{\theta(s, y)} ds},$$

$$\beta(x, y) = \frac{B(x, y)}{\theta(x, y)} e^{\int_{x_0}^x \frac{\theta_x(s, y) + t_y(s, y)}{\theta(s, y)} ds},$$

*per ogni campo  $R$  di  $\Gamma$  limitato da due caratteristiche  $\varphi = \eta_0$ ,  $\varphi = \eta_1$ , e da due curve  $c_1$  e  $c_2$ , non incrociantisi mai, che, incontrate ciascuna in un sol punto da ogni caratteristica  $\varphi = \eta$  ( $\eta_0 \leq \eta \leq \eta_1$ ), staccano sopra questa un arco la cui proiezione ortogonale sull'asse  $x$  non supera una quantità  $\delta < \pi \sqrt{\frac{m}{M}}$ , esiste un integrale dell'equazione (II) ivi sempre diverso da zero.*

6. Ritornando ora al confronto fra l'equazione (I) e la (II), supponiamo in primo luogo che l'equazione (I) sia ellittica. Dal teorema ultimamente enunciato segue l'unicità dell'integrale dell'equazione  $L(z) = f$  assoggettato a prendere sul contorno  $c$  di un campo  $C$ , tutto contenuto in un campo  $R$ , valori assegnati. Osserviamo l'arbitrarietà che sussiste nella scelta della famiglia  $\varphi(x, y) = \text{cost}$  delle caratteristiche per l'equazione (II) quando si voglia disporre della scelta dei coefficienti di questa. Potremo arbitraria-

mente assegnare in  $\Gamma$  una funzione  $\varphi$  che, colle sue derivate prime, sia ivi finita e continua e abbia sempre  $\varphi_y \neq 0$ ; se  $\theta(x, y)$  designa una seconda funzione arbitraria sempre positiva in  $\Gamma$  e  $\chi$  il quoziente  $-(\varphi_x : \varphi_y)$ , prendendo

$$t = -\theta\chi, \quad \tau = \theta\chi^2,$$

l'equazione (II) avrà appunto le  $\varphi(x, y) = \text{cost}$  come caratteristiche. Per potere applicare il teorema di confronto fra le equazioni (I) e (II), la funzione  $\theta(x, y)$  dovrà poi essere scelta fra le infinite funzioni sempre positive in  $\Gamma$ , ivi soddisfacenti alle seguenti disequaglianze:

$$a \geq \theta, \quad c \geq \theta\chi^2, \quad (a - \theta)(c - \theta\chi^2) - (b - \theta\chi)^2 \geq 0,$$

prendendo infine per  $B$  una qualunque funzione in tutto  $\Gamma$  non inferiore a  $H(x, y)$ .

Ne segue il teorema:

*Assegnata arbitrariamente in  $\Gamma$  una famiglia  $\Phi$  di curve continue a tangente variabile con continuità non mai parallela all'asse  $y$ , delle quali per ogni punto di  $\Gamma$  ne passa una e una sola, si può corrispondentemente determinare (in infiniti modi) un numero positivo  $\Delta$  che gode della seguente proprietà: Sia dato un campo  $C$  di  $\Gamma$ ; se il primo e l'ultimo punto di incontro di ogni curva  $\Phi$ , che invade  $C$ , col contorno  $c$  di  $C$ , limitano su questa un arco la cui proiezione ortogonale sopra l'asse  $x$  non supera una quantità  $\delta < \Delta$ , è unico in  $C$  l'integrale della equazione ellittica  $L(z) = f$  che su  $c$  prende valori prescritti. La precisa determinazione di  $\Delta$  non richiede che la ricerca del minimo e del massimo in  $\Gamma$  per le funzioni  $\alpha(x, y)$  e  $\beta(x, y)$  del n. precedente; designando questi rispettivamente con  $m$  e  $M$ , si ha  $\Delta = \pi \sqrt{\frac{m}{M}}$  (1).*

7. Supponiamo ora l'equazione (I) parabolica. Le due equazioni paraboliche (I) e (II), fra i cui coefficienti sussistono le disequaglianze (1), hanno a comune le caratteristiche; segue dunque il teorema:

*L'equazione  $L(z) = f$  sia parabolica in un campo  $\Gamma$  per ogni punto del quale passa una ed una sola delle sue caratteristiche  $\Phi$  di tangente non mai parallela all'asse  $y$ , si può sempre determinare (in infiniti modi) un numero positivo  $\Delta$  che gode della seguente proprietà: Sia dato un campo  $C$  di  $\Gamma$ ; se il primo e l'ultimo punto di incontro di ogni caratteristica, che invade  $C$ , col contorno  $c$  di  $C$ , limitano su questa un arco*

(1) È ben nota l'importanza che ai teoremi di unicità nei problemi dei valori al contorno per le equazioni ellittiche ha conferito la Memoria di E. E. Levi: *I problemi dei valori al contorno per le equazioni lineari totalmente ellittiche alle derivate parziali*. Memorie della Società italiana delle Scienze, tomo XVI della serie 3<sup>a</sup>.

la cui proiezione ortogonale sopra l'asse  $x$  non supera una quantità  $\delta < \Delta$ , è unico in  $C$  l'integrale dell'equazione che su  $c$  prende valori prescritti. La precisa determinazione di  $\Delta$  non richiede che la ricerca del minimo e del massimo in  $\Gamma$  per le funzioni  $\alpha(x, y)$  e  $\beta(x, y)$  del n. 5; designando questi, rispettivamente, con  $m$  e  $M$ , si ha  $\Delta = \pi \sqrt{\frac{m}{M}}$ .

**Meccanica.** — *Sull'equilibrio dei corpi elastici isotropi.*  
Nota III del dott. LUCIO SILLA, presentata dal Socio VITO VOLTERRA <sup>(1)</sup>.

Nella presente Nota mi propongo di completare la soluzione del problema di elasticità che ho incominciato a risolvere nelle due Note precedenti <sup>(2)</sup>, dimostrando cioè che le deformazioni indotte nei punti di un corpo elastico isotropo  $S$  dagli spostamenti arbitrariamente dati sulla superficie  $\sigma$  del corpo, si possono sempre concepire come dovute alla sovrapposizione di un numero finito od infinito di deformazioni elementari, le quali dipendono soltanto dai caratteri geometrici della superficie  $\sigma$  e dalle costanti di isotropia del corpo elastico considerato.

Ricorderò dapprima che ho, innanzi tutto, risoluto il primo problema fondamentale dell'elasticità, mediante semplici strati elastici  $V_1(\xi, \eta, \zeta)$ ,  $V_2(\xi, \eta, \zeta)$ ,  $V_3(\xi, \eta, \zeta)$  ( $\xi, \eta, \zeta$  denotando le coordinate del punto nel quale si considera la deformazione del corpo); ed in proposito ho dimostrato che la risoluzione di quel problema dipende dalla risoluzione di un sistema di equazioni integrali di prima specie, cioè:

$$(1) \quad \begin{cases} u(\alpha', \beta') = \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \{ u'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \cdot \varphi(\alpha, \beta) + \\ \quad + v'(\dots) \cdot \psi(\alpha, \beta) + w'(\dots) \cdot \chi(\alpha, \beta) \} d\sigma, \\ v(\alpha', \beta') = \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma u''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \cdot \varphi(\alpha, \beta) d\sigma, \\ w(\alpha', \beta') = \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma u'''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \cdot \varphi(\alpha, \beta) d\sigma, \end{cases}$$

dove  $u(\alpha', \beta')$ ,  $v(\alpha', \beta')$ ,  $w(\alpha', \beta')$  sono funzioni *date* dei punti  $(\alpha', \beta')$  di  $\sigma$ , le quali rappresentano le componenti, rispetto agli assi coordinati, degli spostamenti assegnati in superficie;  $u'$ ,  $v'$ ,  $w'$ ,  $u''$ , ...,  $u'''$ , ... indicano gli

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 18 settembre 1913.

<sup>(2)</sup> *Sull'equilibrio dei corpi elastici isotropi*, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXII, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem. 1913, pp. 12-18 e pp. 216-222.

integrali singolari delle equazioni dell'equilibrio elastico trovati dal Somigliana, e  $\varphi(\alpha, \beta)$ ,  $\psi(\alpha, \beta)$ ,  $\chi(\alpha, \beta)$  le densità incognite dei tre strati elastici richiesti.

Si è veduto che il sistema di equazioni integrali (1) è certamente risolvibile, ed anzi ammette una ed una sola soluzione, sempre quando le date funzioni  $u(\alpha, \beta)$ ,  $v(\alpha, \beta)$ ,  $w(\alpha, \beta)$  dei punti  $(\alpha, \beta)$  della superficie  $\sigma$  soddisfino ad una certa condizione analitica, che è pure la condizione necessaria e sufficiente per la risoluzione del primo problema fondamentale dell'elasticità mediante semplici strati elastici.

Ora, per esaurire la ricerca, dovremo applicare alcuni risultati sulla teoria dei sistemi di equazioni integrali di prima specie, che si trovano in una mia recente Nota <sup>(1)</sup> nella quale, veramente, sono state considerate funzioni ortogonali di una sola variabile e nuclei dipendenti da una sola coppia di parametri. Ma i ragionamenti fatti e i risultati ottenuti, alcuni dei quali richiamerò in succinto qui appresso, sussistono, qualunque sia il numero delle variabili da cui dipendono le funzioni ortogonali o il numero delle coppie di parametri che figurano nei nuclei del sistema di equazioni integrali considerato.

Sia proposto il sistema di equazioni integrali di prima specie:

$$(2) \quad g_i(s) = \int_0^1 \sum_{r=1}^n K_{ir}(s, t) h_r(t) dt$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n);$$

esso equivale, come è noto, all'unica equazione integrale di prima specie:

$$(3) \quad g(s) = \int_0^n K(s, t) h(t) dt.$$

Nel caso in cui il nucleo  $K(s, t)$  di questa equazione risulti simmetrico (ciò che avverrà certamente se le  $K_{ir}(s, t)$  sono funzioni simmetriche in  $s, t$  e se, inoltre,  $K_{ir}(s, t) = K_{ri}(s, t)$ ) allora, indicata con

$$\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots, \varphi_i(s), \dots$$

l'unica serie delle corrispondenti autofunzioni (di queste, una, almeno, esisterà indubbiamente) <sup>(2)</sup>, e con

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots$$

<sup>(1)</sup> *Sui sistemi di equazioni integrali di prima specie*, id. 2° sem. 1913, pp. 13-20.

<sup>(2)</sup> E. Schmidt, *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen*, Math. Ann., Bd. 63, pp. 433-476, § 11.



i relativi autovalori, si sa che ad ogni autofunzione  $\varphi_i(s)$  corrisponderà un sistema di  $n$  autofunzioni date dalle formole:

$$(4) \quad \varphi_{i\mu}(s) = \lambda_i \int_0^1 \sum_{r=1}^n K_{\mu r}(s, t) \varphi_{ir}(t) dt$$

$$(\mu = 1, 2, 3, \dots, n).$$

Inoltre, se esiste una soluzione  $h(t)$  dell'equazione (3), essa è suscettibile dell'espressione seguente:

$$h(t) = \sum_{i=1}^{n_1} a_i \lambda_i \varphi_i(t) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_i \lambda_i \varphi_i(t) + \dots$$

dove

$$(5) \quad a_i = \int_0^n g(\xi) \varphi_i(\xi) d\xi = \int_0^1 \sum_{r=1}^n g_r(\xi) \varphi_{ir}(\xi) d\xi;$$

ed allora, per la corrispondente soluzione del sistema (2), si ottiene:

$$(6) \quad h_r(t) = \sum_{i=1}^{n_1} a_i \lambda_i \varphi_{ir}(t) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_i \lambda_i \varphi_{ir}(t) + \dots$$

$$(r = 1, 2, \dots, n).$$

Ricorderò, infine, che i numeri  $n_1, n_2, \dots$  sono determinati a norma del teorema del Weyl e che le serie dei secondi membri *convergono uniformemente in generale* nell'intervallo  $(0, 1)$ .

Riferendoci ora al sistema di equazioni integrali (1), da noi studiato fino dalla I Nota, possiamo affermare che, in virtù della simmetria delle funzioni (nuclei)  $u', v', w', \dots, u'', \dots, u''', \dots$ , e tenuto conto che il determinante di queste nove quantità è simmetrico rispetto alla diagonale principale, esisteranno almeno una terna di funzioni (autofunzioni) dei punti  $(\alpha, \beta)$  della superficie  $\sigma$ :

$$\varphi_{i1}(\alpha, \beta), \quad \varphi_{i2}(\alpha, \beta), \quad \varphi_{i3}(\alpha, \beta),$$

ed una corrispondente costante (autovalore)  $\lambda_i$ , tali che, a norma delle (4), si avrà:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_{i1}(\alpha', \beta') &= \frac{\lambda_i}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma u'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \cdot \varphi_{i1}(\alpha, \beta) d\sigma, \\ \varphi_{i2}(\alpha', \beta') &= \frac{\lambda_i}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma u''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \cdot \varphi_{i1}(\alpha, \beta) d\sigma, \\ \varphi_{i3}(\alpha', \beta') &= \frac{\lambda_i}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma u'''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \cdot \varphi_{i1}(\alpha, \beta) d\sigma. \end{aligned} \right.$$

Inoltre, a causa della dimostrata esistenza di un'unica soluzione

$$\varphi(\alpha, \beta), \quad \psi(\alpha, \beta), \quad \chi(\alpha, \beta)$$

del sistema di equazioni integrali (1) e, nell'ipotesi ammessa, che le date funzioni  $u(\alpha, \beta)$ ,  $v(\alpha, \beta)$  e  $w(\alpha, \beta)$  soddisfino alle condizioni necessarie e sufficienti stabilite nelle due precedenti Note, e ponendo, come in (5),

$$a_i = \int_{\sigma} \Sigma u(\alpha, \beta) \varphi_{i1}(\alpha, \beta) d\sigma,$$

si avrà, applicando le (6),

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(\alpha, \beta) = \sum_1^{n_1} a_i \lambda_i \varphi_{i1}(\alpha, \beta) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_i \lambda_i \varphi_{i1}(\alpha, \beta) + \dots \\ \psi(\alpha, \beta) = \sum_1^{n_1} a_i \lambda_i \varphi_{i2}(\alpha, \beta) + \dots \\ \chi(\alpha, \beta) = \sum_1^{n_1} a_i \lambda_i \varphi_{i3}(\alpha, \beta) + \dots \end{array} \right.$$

e ricordiamo che le serie dei secondi membri sono uniformemente convergenti in generale sopra i punti della superficie  $\sigma$ .

Le tre precedenti formole ci danno le densità dei tre strati elastici semplici, che risolvono il primo problema fondamentale dell'elasticità, espresse mediante sviluppi in serie di funzioni ortogonali.

Seguendo le stesse notazioni che abbiamo adottate nella I Nota, possiamo quindi costruire gli strati elastici seguenti:

$$V_1(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma \varphi(\alpha, \beta) u' d\sigma,$$

$$V_2(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma \varphi(\alpha, \beta) u'' d\sigma,$$

$$V_3(\xi, \eta, \zeta) = \dots;$$

ovvero, per le (8), e integrando per serie:

$$V_1(\xi, \eta, \zeta) = \sum_1^{n_1} a_i \left\{ \frac{\lambda_i}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma \varphi_{i1}(\alpha, \beta) u' d\sigma \right\} + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_i \{ \dots \} + \dots$$

$$V_2(\xi, \eta, \zeta) = \sum_1^{n_1} a_i \left\{ \frac{\lambda_i}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma \varphi_{i1}(\alpha, \beta) u'' d\sigma \right\} + \dots$$

$$V_3(\xi, \eta, \zeta) = \dots$$

Se poniamo, per brevità,

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi_i(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{\lambda_i}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma \varphi_{i1}(\alpha, \beta) u' d\sigma, \\ \Psi_i(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{\lambda_i}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma \varphi_{i1}(\alpha, \beta) u'' d\sigma, \\ X_i(\xi, \eta, \zeta) &= \dots, \end{aligned} \right.$$

avremo, infine:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} V_1(\xi, \eta, \zeta) &= \sum_1^{n_1} a_i \Phi_i(\xi, \eta, \zeta) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_i \Phi_i(\xi, \eta, \zeta) + \dots \\ V_2(\xi, \eta, \zeta) &= \sum_1^{n_1} a_i \Psi_i(\xi, \eta, \zeta) + \dots \\ V_3(\xi, \eta, \zeta) &= \sum_1^{n_1} a_i X_i(\xi, \eta, \zeta) + \dots \end{aligned} \right.$$

Le funzioni  $\Phi_i(\xi, \eta, \zeta)$ ,  $\Psi_i(\xi, \eta, \zeta)$  e  $X_i(\xi, \eta, \zeta)$ , espresse dalle formole (9), rappresentano un sistema di deformazioni (strati elastici) che, in virtù delle (7), assumono in ogni punto  $(\alpha, \beta)$  della superficie  $\sigma$  del corpo elastico S considerato, rispettivamente i valori  $\varphi_{i1}(\alpha', \beta')$ ,  $\varphi_{i2}(\alpha', \beta')$ ,  $\varphi_{i3}(\alpha', \beta')$ : noi diremo che le  $\Phi_i$ ,  $\Psi_i$ ,  $X_i$  costituiscono una *deformazione fondamentale* del corpo elastico S.

Le funzioni  $V_1(\xi, \eta, \zeta)$ ,  $V_2(\xi, \eta, \zeta)$  e  $V_3(\xi, \eta, \zeta)$  coincideranno nei punti  $(\alpha', \beta')$  di  $\sigma$ , a norma delle (1), con le date funzioni (spostamenti in superficie)  $u(\alpha', \beta')$ ,  $v(\alpha', \beta')$ ,  $w(\alpha', \beta')$  e costituiscono, quindi, le componenti della deformazione del corpo elastico, corrispondente agli spostamenti  $u$ ,  $v$  e  $w$  dati ad arbitrio sui punti di  $\sigma$ .

Riassumendo, pertanto, le formole (10) ci esprimono la seguente legge di equilibrio di un corpo elastico isotropo, subordinatamente alle ipotesi fatte nella I Nota:

*se le funzioni  $u(\alpha, \beta)$ ,  $v(\alpha, \beta)$  e  $w(\alpha, \beta)$ , che rappresentano gli spostamenti dati ad arbitrio su i punti della superficie  $\sigma$  del corpo S, sono tali che gli pseudo-doppi strati elastici aventi per densità le funzioni  $u$ ,  $v$  e  $w$  ammettono le corrispondenti pseudo-tensioni nei punti di  $\sigma$ , e da entrambe le faccie della superficie stessa, allora la deformazione di componenti  $V_1(\xi, \eta, \zeta)$ ,  $V_2(\xi, \eta, \zeta)$  e  $V_3(\xi, \eta, \zeta)$ , prodotta nei punti  $(\xi, \eta, \zeta)$  del corpo S, si può sempre considerare come dovuta alla sovrapposizione di un numero finito od infinito di deformazioni fondamentali.*

**Meccanica.** — *Le ipotesi sugli sforzi interni nei mezzi, ponderabili, isotropi.* Nota II di UMBERTO CRUDELI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA (<sup>1</sup>).

I. Anzitutto, osserviamo che nelle (3) (vedasi Nota I) figurano ottantuno coefficienti, il cui numero si riduce subito a cinquantquattro, apparentemente distinti, qualora non si ammetta l'esistenza di momenti specifici di massa, giacchè allora  $X_y = Y_x$ ,  $Y_z = Z_y$ ,  $Z_x = X_z$ . Dapprima studieremo appunto questo caso, cioè il caso dell'assenza di momenti specifici di massa. Allora sarà, intanto,

$$h_{rs}^{(ij)} = h_{sr}^{(ji)} \quad (i, j, r, s = 1, 2, 3).$$

Si venga, poi, all'*inversione degli assi*  $x, y, z$ . Mediante inversione del solo asse  $x$ , dovremo avere

$$X'_{-x} = X_x, \quad Y_{-x} = -Y_x, \quad Z_{-x} = -Z_x;$$

mediante, invece, inversione del solo asse  $y$ ,

$$X_{-y} = -X_y, \quad Y'_{-y} = Y_y, \quad Z_{-y} = -Z_y;$$

ed invece, finalmente, mediante inversione del solo asse  $z$ , dovremo avere

$$X_{-z} = -X_z, \quad Y_{-z} = -Y_z, \quad Z'_{-z} = Z_z,$$

con l'avvertenza, naturalmente, che, invertendo un asse, si prenda, come nuova terna d'assi di riferimento, la terna costituita dai due assi non invertiti e da quello invertito (perciò abbiamo apposto un apice alle  $X_{-x}$ ,  $Y_{-y}$ ,  $Z_{-z}$ ). Mediante coteste inversioni, tenendo presente che i coefficienti  $h$  dovrebbero essere isotropi e propri soltanto del corpo e della sua temperatura, risulteranno diverse da zero soltanto le  $h$  seguenti:

$$h_{ss}^{(rr)}, \quad h_{rs}^{(rs)}, \quad h_{sr}^{(rs)} \quad (r, s = 1, 2, 3).$$

I nostri coefficienti si riducono così, intanto, a quindici apparentemente distinti. Ora, mediante tutte le possibili *permutazioni degli assi*  $x, y, z$  fra loro, tenendo sempre presente la natura delle  $h$ , avremo

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} h_{11}^{(11)} = h_{22}^{(22)} = h_{33}^{(33)} \\ h_{22}^{(11)} = h_{33}^{(22)} = h_{11}^{(33)} = h_{33}^{(11)} = h_{11}^{(22)} = h_{22}^{(33)} \\ h_{12}^{(12)} = h_{23}^{(23)} = h_{31}^{(31)} = h_{13}^{(13)} = h_{21}^{(21)} = h_{32}^{(32)} \end{array} \right.$$

(<sup>1</sup>) Pervenuta all'Accademia il 28 agosto 1913.





aversi relazioni dello stesso tipo (5), ed i coefficienti, per loro natura, saranno gli stessi. E poichè, nell'origine della terna delle dilatazioni principali, si ha

$$\frac{\partial u_2}{\partial n_1} + \frac{\partial u_1}{\partial n_2} = \frac{\partial u_3}{\partial n_2} + \frac{\partial u_2}{\partial n_3} = \frac{\partial u_1}{\partial n_3} + \frac{\partial u_3}{\partial n_1} = 0,$$

avremo

$$(6) \quad N_{12} = N_{21} = N_{13} = N_{31} = N_{23} = N_{32} = 0,$$

cioè coincidenza della terna delle dilatazioni principali con quella delle pressioni principali. Inoltre

$$(7) \quad \begin{cases} N_{11} = h_1 \theta + h_2 \frac{\partial u_1}{\partial n_1} \\ N_{22} = h_1 \theta + h_2 \frac{\partial u_2}{\partial n_2} \\ N_{33} = h_1 \theta + h_2 \frac{\partial u_3}{\partial n_3} \end{cases}$$

Ora si osservi che, per il noto *teorema del Cauchy*, ed in virtù delle (6), si ha

$$N_{i\alpha} = \alpha_i N_{ii} \quad , \quad N_{iy} = \beta_i N_{ii} \quad , \quad N_{iz} = \gamma_i N_{ii} \\ (i = 1, 2, 3)$$

avendo indicato con  $N_{i\alpha}$  le componenti, rispettivamente secondo gli assi  $n_1, n_2, n_3$ , dello sforzo specifico che insiste sulla faccia elementare, positiva, normale all'asse  $x$ . Quindi, poichè

$$X_r = \sum_{i=1}^3 \alpha_i N_{ir} \quad , \quad Y_r = \sum_{i=1}^3 \beta_i N_{ir} \quad , \quad Z_r = \sum_{i=1}^3 \gamma_i N_{ir} \\ (r = x, y, z),$$

avremo

$$X_y = Y_x = h_2 \sum_{i=1}^3 \alpha_i \beta_i \frac{\partial u_i}{\partial n_i} \quad , \quad Y_z = Z_y = h_2 \sum_{i=1}^3 \beta_i \gamma_i \frac{\partial u_i}{\partial n_i} \quad , \\ Z_x = X_z = h_2 \sum_{i=1}^3 \gamma_i \alpha_i \frac{\partial u_i}{\partial n_i} \quad ,$$

tenendo presenti le relazioni che sussistono fra i coseni direttori di una terna d'assi fra loro ortogonali. Ma, per note formule di passaggio, si ha

$$\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = 2 \sum_{i=1}^3 \alpha_i \beta_i \frac{\partial u_i}{\partial n_i} \quad \text{e le analoghe,}$$

sicchè

$$X_y = Y_x = \frac{h_2}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \quad \text{e le analoghe.}$$

Dunque, come volevasi dimostrare,

$$h_2 = 2h_3.$$

Cioè, chiamando  $h_1$  con  $\lambda$  ed  $h_2$  con  $2\mu$ , abbiamo le formule (1).

II. Veniamo, finalmente, al secondo caso, cioè al caso in cui si ammetta l'esistenza di momenti specifici di massa.

Mediante *inversione degli assi*  $x, y, z$  (seguendo il procedimento già indicato) risultano anche qui diverse da zero soltanto le  $h$  seguenti:

$$h_{ss}^{(rs)}, \quad h_{rs}^{(rs)}, \quad h_{sr}^{(rs)} \quad (r, s = 1, 2, 3).$$

Mediante, poi, le *permutazioni degli assi*  $x, y, z$ , avremo

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} h_{11}^{(11)} = h_{22}^{(22)} = h_{33}^{(33)} \\ h_{22}^{(11)} = h_{33}^{(22)} = h_{11}^{(33)} = h_{33}^{(11)} = h_{11}^{(22)} = h_{22}^{(33)} \\ h_{12}^{(12)} = h_{23}^{(23)} = h_{31}^{(31)} = h_{13}^{(13)} = h_{21}^{(21)} = h_{32}^{(32)} \\ h_{21}^{(12)} = h_{32}^{(23)} = h_{13}^{(31)} = h_{31}^{(13)} = h_{12}^{(21)} = h_{23}^{(32)}. \end{array} \right.$$

Indicheremo con  $h^{(s)}$  ( $s = 1, 2, 3, 4$ ) il valore comune delle  $h$  che figurano nella linea  $s^{ma}$  del quadro (8) (a cominciare da quella ove trovasi  $h_{11}^{(11)}$ ). Sicchè avremo

$$\left\{ \begin{array}{l} X_x = \lambda\theta + h_2 \frac{\partial u}{\partial x} \\ \dots \dots \dots \\ Y_x = h^{(3)} \frac{\partial v}{\partial x} + h^{(4)} \frac{\partial u}{\partial y} \\ X_y = h^{(3)} \frac{\partial u}{\partial y} + h^{(4)} \frac{\partial v}{\partial x} \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

dove  $\lambda = h^{(2)}$ ,  $h_2 = h^{(1)} - h^{(2)}$ .

Ovvero, ponendo  $h^{(3)} = \mu + \nu$ ,  $h^{(4)} = \mu - \nu$ , avremo

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_x = \lambda\theta + h_2 \frac{\partial u}{\partial x} \\ \dots \dots \dots \\ Y_x = \mu \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \nu \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ X_y = \mu \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \nu \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

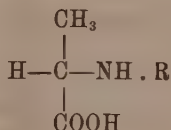


**Chimica.** — *Scissione dell' $\alpha$ -alanina negli antipodi ottici per mezzo di acidi attivi* <sup>(1)</sup>. Nota II di AMEDEO COLOMBANO e GIUSEPPE SANNA, presentata dal Socio L. BALBIANO <sup>(2)</sup>.

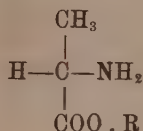
Abbiamo descritto in una Nota precedente <sup>(3)</sup> come neppure con gli acidi d. canfosolfonico e d. bromocanfosolfonico che con così buon risultato sono largamente adoperati per la scissione di un gran numero di composti racemici, si riesce a scindere gli aminoacidi più semplici, quali l' $\alpha$ -alanina, la leucina ecc.

Continuando nello studio di tali ricerche, abbiamo voluto accertarci se lo sdoppiamento di tali composti, di così debole funzione chimica, non potesse ottenersi per mezzo di acidi attivi, ricorrendo ad un artificio analogo a quello usato dal Fischer per riuscire nello scopo.

Poichè, com'è noto, il Fischer potè ottenere lo sdoppiamento di questi composti racemici togliendo ad essi il loro doppio carattere chimico, acido e basico, con lo spegnere la funzione basica, trasformandoli in benzoil, acetil e formilderivati:



così, seguendo una via analoga, noi abbiamo cercato di scindere questi racemi rinforzando la loro funzione basica, con l'eterificare cioè il radicale acido:



In queste condizioni, come nel primo caso salificando i composti ottenuti con basi attive — brucina, stricnina, cinchonina ecc. —, si riesce a scindere il racemo nei suoi antipodi ottici, così nel caso nostro, salificando gli eteri ottenuti con acidi attivi — quali il canfo e bromocanfosolfonico — si doveva poter raggiungere lo stesso scopo. Così operando, noi infatti siamo riusciti,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto farmaceutico della R. Università di Cagliari.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia l'8 agosto 1913.

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, pag. 234.

specialmente col secondo acido, ad ottenere finora la scissione dell' $\alpha$ -alanina in un modo più semplice e certamente più rapido.

Lo sdoppiamento degli aminoacidi racemici per questa via era già stato tentato dal Fischer facendo agire l'acido d. tartarico sull'etere etilico della leucina <sup>(1)</sup>. In questo modo egli ottenne un tartrato neutro, fusibile a 145° che però non potè essere scisso nei sali dell'l- e d-leucinester.

Più tardi lo stesso E. Fischer con Hagenbach <sup>(2)</sup> ripeté questo tentativo sull'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -amino-n-caproico. L'aminoacido ottenuto dall'etere era otticamente attivo, ma la rotazione ottenuta era di +14°,9, mentre per l'aminoacido puro è di +26°,5.

Gli autori indicavano fin da allora questo metodo come utilizzabile per la scissione degli aminoacidi racemici, ma rivelavano nello stesso tempo un grave ostacolo nella facile saponificazione dell'ester che impedisce la cristallizzazione del tartrato.

Col metodo che oggi viene descritto, si ha invece che il sale dell'ester di alanina cristallizza bene, facilmente, ed è molto stabile.

L'eterificazione dell' $\alpha$ -alanina fu da noi compiuta con lo stesso processo usato dal Fischer <sup>(3)</sup> e che gli permise la preparazione di una lunga serie di questi derivati e la separazione dei diversi aminoacidi dai miscugli in cui essi si trovano in tanti composti naturali.

Si scioglieva l'alanina in alcool etilico assoluto, e la soluzione si saturava con una corrente di acido cloridrico secco; il cloridrato ottenuto si concentrava nel vuoto, ad una temperatura di non più di 35°, fino a consistenza sciropposa, quindi si riprendeva con acqua ed etere, si raffreddava fortemente e poscia si decomponeva con la quantità calcolata di soda caustica al 33 %. Al miscuglio si aggiungeva in seguito, e progressivamente, carbonato potassico anidro in modo da formare una densa poltiglia e si estraeva per tre o quattro volte con nuovo etere. La soluzione filtrata si lasciava per 10 minuti in presenza di carbonato potassico secco, e poi per più ore si sbatteva con un po' di ossido di calcio o di bario; si evaporava l'etere, ed il residuo veniva distillato nel vuoto.

Gli ester degli aminoacidi <sup>(4)</sup> che così si ottengono — come è noto — sono sostanze che si lasciano facilmente caratterizzare dal loro punto d'ebollizione, dalla loro solubilità, e dal punto di fusione dei loro picrati: in essi il gruppo aminico è capace di reagire come nelle amine ordinarie; e perciò, a differenza degli acidi liberi, essi sono solubili in alcool, etere, benzolo ecc.

Ottenuto l'etere di alanina, i tentativi fatti per avere la separazione dei due antipodi furono diversi. Facendo la soluzione dell'ester in alcool etilico

<sup>(1)</sup> B., E. Fischer, *34*, 433 (1901).

<sup>(2)</sup> B., *34*, 3764 (1901).

<sup>(3)</sup> B., *34*, 433 (1901).

<sup>(4)</sup> Abbiamo avuto occasione di prepararne diversi che presto si descriveranno.



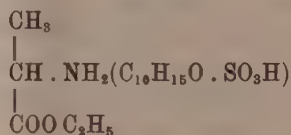
ed aggiungendo ad essa la quantità calcolata di acido d.canfosolfonico, non si ottiene la scissione, ma cristallizza una sostanza che fonde fra 95°-100°, solubile in acqua, in alcool, meno solubile in etere.

All'analisi:

Sostanza gr. 0,2020 ; CO<sub>2</sub> gr. 0,3729 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1485  
 " " 0,2194 ; " " 0,4055 ; " " 0,1565  
 " " 0,1830 ; N cc. 6 ; T 19 ; H. 760 mm.

|   | Trovato % |       |      | Calcolato %<br>per C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> O <sub>6</sub> NS + 1/2 H <sub>2</sub> O |
|---|-----------|-------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| C | 50,34     | 50,41 | —    | 50,02                                                                                       |
| H | 8,16      | 7,92  | —    | 7,71                                                                                        |
| N | —         | —     | 3,76 | 3,89                                                                                        |

La sostanza cristallizzata è: *il canfosolfonato dell'ester etilico di alanina*



Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 8,174 di questa sostanza, osservata in un tubo lungo 200 mm., manifesta una rotazione di + 1,84, da cui

$$[\alpha]_D = + 11^{\circ},49.$$

È tuttavia il sale dell'acido racemico; difatti l'aminoacido ottenuto, decomponendo l'etere nel modo che descriveremo in seguito, è sempre inattivo.

Quando per solvente si adopera l'acqua, si ottengono prodotti cristallini che si possono separare per il loro diverso grado di solubilità e che si differenziano per il loro punto di fusione. In questo modo noi siamo riusciti a separare diverse frazioni d'un sale che all'analisi ha dato:

Sostanza gr. 0,1841 ; CO<sub>2</sub> gr. 0,3262 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1224

|   | Trovato % | Calcolato %<br>per C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> · O <sub>6</sub> NS + 1 H <sub>2</sub> O |
|---|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| C | 48,92     | C 49,04                                                                                     |
| H | 7,98      | H 7,89                                                                                      |

A differenza del sale ottenuto nella precedente preparazione, questo prodotto cristallizza con 1 mol. H<sub>2</sub>O: il punto di fusione è più elevato di quello del sale racemico, e per le diverse frazioni va da un minimo di 135° a

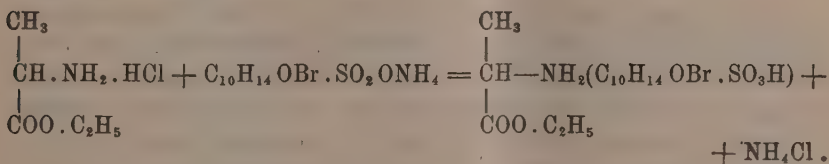
un massimo di 185°; anche il potere rotatorio, sempre positivo, varia da  $\alpha_D^{20} = +29^{\circ},50$  (conc. 6,48 %) a  $\alpha_D^{20} = +42^{\circ},82$  (conc. 6,91 %).

Ad un aumento del punto di fusione corrisponde un aumento del potere rotatorio, ciò che ci fa supporre che tutte queste frazioni siano impure del racemo, la cui solubilità non si differenzia molto da quella del sale dell'antipodo.

La frazione fondente a 185°, che ha un potere rotatorio specifico  $\alpha_D^{20} = 42^{\circ},83$ , fu quella che all'analisi dette i risultati sopra riportati e che, come si vede sono abbastanza corrispondenti. Per il punto di fusione molto netto e per il potere rotatorio abbastanza elevato, noi abbiamo ritenuto si trattasse del d-canfosolfonato del d-alaninester: non ci è stato possibile però di ottenere l'ester libero, perchè la quantità di sale ottenuta, troppo esigua, non ci ha permesso di farne la decomposizione. Ad ogni modo, questo risultato ci ha dimostrato la possibilità di ottenere la scissione per mezzo dell'acido canfosolfonico: si tratterà probabilmente di variare la natura del solvente.

Migliori risultati abbiamo avuto sostituendo nello sdoppiamento dell'ester, all'acido d.canfosolfonico, l'acido d.bromocanfosolfonico. Se si versa infatti una soluzione acquosa dell'alaninester in una soluzione concentrata di acido bromocanfosolfonico <sup>(1)</sup>, si ha subito, a temperatura ordinaria, la formazione di una massa bianca costituita da grossi cristalli di aspetto tabulare bene sviluppati. Dopo ventiquattro ore, la cristallizzazione è completa; ed i cristalli, raccolti e lavati, fondono bene a 145°. Seccati fino a peso costante alla stufa, perdono una molecola d'acqua di cristallizzazione, ed il prodotto anidro che si ottiene fonde a 192°. Cristallizzato dall'etere acetico, si ha in bei cristalli prismatici, allungati, anidri, che fondono a 192° ed hanno potere rotatorio destrogiro.

La preparazione di questo sale venne in seguito vantaggiosamente modificata facendo agire, anzichè l'acido libero, il bromocanfosolfonato ammonico sul cloridrato dell'ester:



In questo modo si può far uso di un sale che cristallizza e si purifica facilmente e si evita la decomposizione dell'ester che è un'operazione lunga e molto delicata e dà rendimenti assai scarsi.

Si sciogliono gr. 32 di d.bromocanfosolfonato ammonico in 100 cc. d'acqua; e la soluzione limpida ottenuta si versa nella soluzione di gr. 15 di clori-

(1) Kipping e Pope, Journ. Chem. Soc., 73, 893 e seg.

drato dell'ester di alanina. Il miscuglio — filtrato, se occorre — dopo poco tempo comincia a separare cristalli lucenti che aumentano a poco a poco, fino a formare una massa di gr. 17 di sostanza che corrisponde alla metà circa del peso dei componenti.

I caratteri fisici di questo composto corrispondono esattamente a quelli descritti per il prodotto ottenuto col primo metodo.

All'analisi, il prodotto, asciugato a temperatura ordinaria, diede:

Sostanza gr. 0,1788 ; CO<sub>2</sub> gr. 0,2682 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1068

Calcolato per C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>BrNS + 1 H<sub>2</sub>O %: C 40,36 ; H 6,27

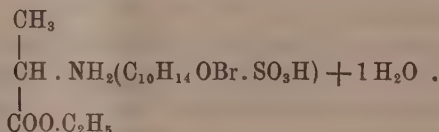
Trovato %: C 40,90 ; H 6,63

Sostanza (seccata a 100°) gr. 0,1365 ; N cc. 3,9 <sup>(1)</sup> ; T 24° ; H 764 mm.

Calcolato per C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>BrNS %: N 3,27

Trovato %: N 3,95 .

Il composto è perciò il *bromocanfosolfonato dell'ester etilico di alanina*:

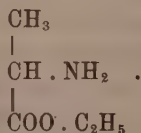


Gr. 0,5480 di sostanza, riscaldati alla stufa a 105° per parecchie ore fino a costanza di peso, diedero una diminuzione di gr. 0,0227, corrispondente al 4,14 % e ad una molecola di H<sub>2</sub>O di cristallizzazione. Il punto di fusione di questo sale reso anidro, come si è detto, è 192°.

Una soluzione alcoolica al 3,488 % del sale idrato, osservata in tubo lungo 100 mm., dà una rotazione di + 2,356; da cui

$$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = + 67^{\circ},54 .$$

Per ottenere l'ester dell'aminoacido libero, si tratta il sale, così preparato con la quantità calcolata di soluzione di potassa caustica al 33 %, avendo cura di raffreddare bene il miscuglio; quindi si aggiunge carbonato potassico polverizzato, progressivamente, fino ad avere una densa poltiglia, estraendo la massa più volte con etere. La soluzione eterea si secca su ossido di calcio e si distilla: il residuo che così si ottiene è costituito dall'ester d'alanina destrogiro:



(<sup>1</sup>) Per la poca importanza che nel caso ha la determinazione dell'azoto, non si è creduto necessario di preparare nuova quantità di sostanza per ripetere questa analisi.

Una soluzione alcoolica, infatti, di questo residuo al 26,384 %, osservata in tubo lungo 100 mm., dà una rotazione di  $+ 3,038$ ; da cui:

$$[\alpha]_D^{28} = + 11^{\circ},26.$$

Dall'ester così ottenuto, facendolo bollire per 5 ore a ricadere con acqua, quindi evaporando a pellicola, si ottiene facilmente, in minuti cristallini aghi-formi, l'alanina libera.

Per esaminarne il potere rotatorio, si trasformò l'alanina così ottenuta in cloridrato. Si sciolse, cioè, la sostanza ottenuta, in pochi cc. d'acido cloridrico diluito (1 : 2 d'acqua); e la soluzione filtrata si fece evaporare a bagno maria a secco. Il residuo dell'evaporazione si sciolse in alcool assoluto e si precipitò con etere assoluto filtrando subito alla pompa. Si ebbe così una bella sostanza d'aspetto madreperlaceo che, per una concentrazione del 7,304 %, osservata in tubo lungo 10 mm., diede una rotazione di  $- 0,800$  da cui

$$[\alpha]_D^{28} = - 10^{\circ},20.$$

Questo risultato è molto vicino a quello dato dal Fischer <sup>(1)</sup> che trovò:

$$[\alpha]_D^{28} = - 10^{\circ},30.$$

Si osserva cioè in questo caso un fatto analogo notato altre volte, p. es. per la l.leucina <sup>(2)</sup>: che, mentre l'ester è destrogiro, l'aminoacido libero è invece sinistrogiro.

Usando nella preparazione del sale dell'ester d'alanina la quantità calcolata di acido d.bromocanfosoilfonato ammonico, dopo separato il sale che costituisce il bromocanfosoilfonato dell'l-alaninester, dalla soluzione, tenuta nel vuoto su  $H_2SO_4$ , si separa frazionatamente dapprima bromocanfosoilfonato ammonico puro, in seguito lo stesso sale mescolato probabilmente col l'altro antipodo, giacchè il potere rotatorio va aumentando nelle diverse frazioni (da  $+ 85^{\circ},80$  a  $+ 105^{\circ},93$ ).

Infatti, se si decompone il miscuglio, si ottiene un alanister sinistrogiro, la cui rotazione è ancora molto bassa. Per una concentrazione del 9,61 % si ha

$$[\alpha]_D^{20} = - 2^{\circ},10.$$

Se pertanto dalle acque madri, usando questo metodo dello sdoppiamento degli aminoacidi per mezzo di acidi attivi, si può ottenere anche l'altro antipodo, tuttavia ciò si ottiene con difficoltà e poco rendimento, ugualmente a quanto avviene col processo delle basi attive finoggi adoperato <sup>(3)</sup>. Noi cre-

<sup>(1)</sup> B., 39, 453 (1906).

<sup>(2)</sup> B., 34, 433 (1901).

<sup>(3)</sup> Vedi Fischer, B., 32, 2451 (1899).

diamo che con maggior vantaggio si potrà in questo caso ricorrere al corrispondente antipodo dell'acido bromocanfosolfonico da noi adoperato, il levo, analogamente a quanto hanno già fatto altri <sup>(1)</sup>.

Queste ricerche verranno da noi continuate in questo senso e con altri omologhi superiori degli aminoacidi, anche perchè speriamo che ciò ci darà modo di portare qualche contributo allo studio della scissione degli ester etilici degli amminoacidi, non ancora fatto.

Terminando, ci è grato di esprimere i nostri più vivi ringraziamenti alla dottoressa sig.<sup>na</sup> Isabella Delitala per il prezioso aiuto datoci nella parte sperimentale di questo lavoro.

(<sup>1</sup>) Vedi Pope e allievi.

E. M.

---



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia durante le ferie del 1913.*

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo).

**Astronomia.** — *Statistica delle protuberanze del sole negli ultimi cicli osservati della sua attività* <sup>(1)</sup>. Nota del Socio ANNIBALE RICCÒ <sup>(2)</sup>.

*Osservazioni e strumenti.* — Avendo cominciato a fare la statistica delle protuberanze solari nei 40 anni a cui si estendono le osservazioni visuali raccolte dalla Società degli spettroscopisti italiani, ho incontrato grandi difficoltà, dipendenti specialmente dalla differente dispersione degli spettroscopii adoperati dai varî osservatori, ed ho differito la continuazione di quel grave lavoro finchè sarà stabilito un metodo per rendere per quanto è possibile comparabili tra loro le osservazioni di diversa origine.

Ho pensato quindi di fare intanto la statistica dei tre ultimi cicli undecennali di osservazioni visuali, eseguite in Sicilia da me o sotto la mia direzione, per le quali la differenza di dispersione degli strumenti usati (quantunque *diversi*) è stata poco rilevante, per cui la serie di questi 33 anni di osservazioni (1880-1912) può ritenersi abbastanza omogenea.

Nel 1° ciclo, dal 1880 al 1890, le osservazioni sono state fatte in Palermo con un refrattore Merz di 0<sup>m</sup>.25 apertura e con un spettroscopio Tauber avente due prismi di Amici a visione diretta, composti ciascuno di 5 elementi; dal 1891 al 1906 le osservazioni sono state fatte a Catania con un obbiettivo Merz di 0<sup>m</sup>.30 apertura libera ed uno spettroscopio con reticolo a diffrazione di Rutherford, nello spettro di 2° ordine; dal 1902 al 1909, essendo stato applicato lo spettreliografo al refrattore Merz, si è

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel R. Osservatorio di Catania, agosto, 1913.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 15 settembre 1913.

adoperato per le protuberanze l'equatoriale Cooke di 0<sup>m</sup>.15 apertura con uno spettroscopio Browning a due prismi di 60°; nel 1909, per aumentare la

dispersione, si è aggiunto un terzo prisma di 60°, e così si sono fatte le osservazioni fino a tutto il 1912.

Il numero dei giorni di osservazione ed il numero delle protuberanze di altezza uguale o maggiore di 30'' nei tre cicli ed in totale sono :

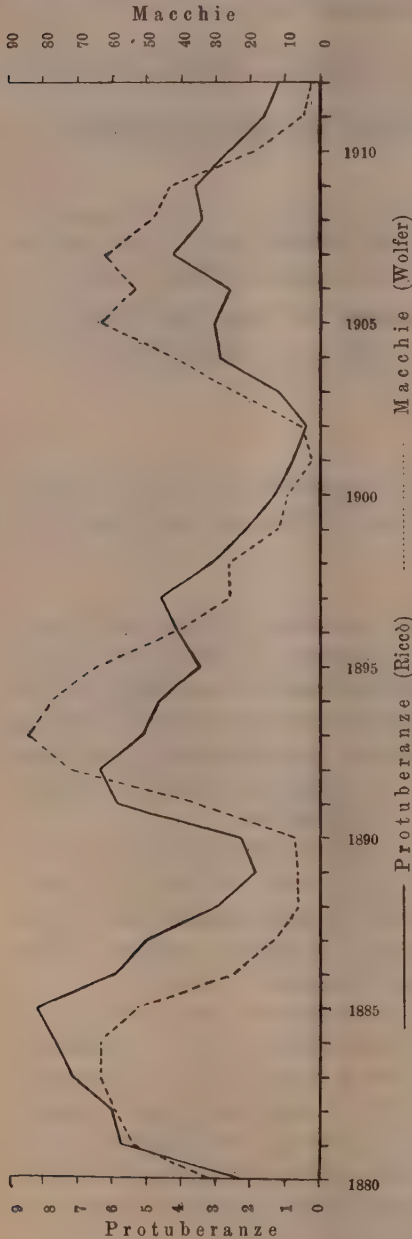
| CICLI DELL'ATTIVITÀ SOLARE | 1880-90 | 1891-901 | 1902-12 | 1880-12 |
|----------------------------|---------|----------|---------|---------|
| Giorni d'osserv.           | 1607    | 2277     | 2051    | 5935    |
| N. delle protub.           | 7067    | 8795     | 5071    | 21533   |

cioè le osservazioni sono state fatte complessivamente in circa metà dei 12050 giorni contenuti nei tre cicli.

*Elaborazione.* — In questa statistica, come sempre, noi abbiamo ritenuto come protuberanze distinte quelle che sono separate le une dalle altre dalla base alla cima; abbiamo considerato soltanto le protuberanze di altezza eguale o superiore ai 30'', quantunque nelle osservazioni si tenga conto e si rappresenti in disegno ogni ineguaglianza della cromosfera. Si è adottata questa limitazione per non aggravare troppo il lavoro; Fényi <sup>(1)</sup> poi ha dimostrato che tale soppressione delle minori protuberanze non cambia il carattere del risultante andamento del fenomeno delle protuberanze.

La compilazione delle statistiche annuali è stata fatta generalmente da me, eccetto nel periodo 1892-1905 in cui fu eseguita da Mascari, però seguendo i miei metodi.

Lo stato del cielo, e quindi le stagioni, esercitano grande influenza sulla osservazione delle protuberanze



(<sup>1</sup>) Memorie della Soc. degli spett. ital., vol. XXXVII, pag. 190.

solari, assai più grande che sulla osservazione delle macchie; tale influenza generalmente risulta pressochè eguale nell'insieme di ciascuno degli anni diversi: perciò la media annua della frequenza diurna delle protuberanze (numero delle protuberanze diviso per il numero dei giorni d'osservazione) è la più sicura: però, anche nelle due metà dell'anno civile vi è una certa compensazione od eguaglianza della detta influenza; perciò nella tabella seguente diamo le medie annue e semestrali della detta frequenza; ma nell'unito grafico la linea che rappresenta l'andamento della frequenza delle protuberanze ha per ordinate le medie annue ed è confrontata colla linea dei numeri relativi annui, non ragguagliati, di Wolf e Wolfer per le macchie solari, i quali ne rappresentano la frequenza osservata.

*Andamento della frequenza delle protuberanze.* — Confrontando i due grafici, si vede una analogia generale nell'andamento dei due fenomeni. Vi sono tratti in cui i due grafici sono abbastanza prossimamente paralleli, ma in altri casi sono discordanti, mostrando nell'insieme una qualche indipendenza dei due fenomeni. Nell'insieme prevale una tendenza delle protuberanze al ritardo rispetto alle macchie.

L'ascensione dal minimo al massimo in entrambi i fenomeni è più rapida della discesa dal massimo al minimo.

*Massimi e minimi.* — Prossimamente le epoche dei massimi, e più ancora quelle dei minimi, delle protuberanze, coincidono con quelle delle macchie; infatti si ha:

Macchie:        Massimi: 1883, 1893, 1905. Minimi: 1889, 1901, 1913 ? (¹)  
Protuberanze:        "        1885, 1892, 1907.        "        1889, 1902, 1913 ?

Volendo precisare alquanto meglio le epoche critiche delle protuberanze, ci possiamo riferire alle medie semestrali, ed allora otteniamo:

Massimi: 1885 II<sup>s</sup>; 1892 II<sup>s</sup>; 1907 II<sup>s</sup>. Minimi: 1890 I<sup>s</sup>; 1902 II<sup>s</sup>; 1913 I<sup>s</sup>?

Non credo convenga spinger oltre la determinazione delle dette epoche ai trimestri ed ai mesi, in causa della accennata influenza delle stagioni.

I massimi della frequenza da noi osservati nelle medie mensili sono:

|                |               |                |
|----------------|---------------|----------------|
| 1885           | 1892          | 1907           |
| settembre 10.3 | settembre 8.9 | settembre 5.5. |

Il massimo numero di protuberanze osservato in un giorno sono:

|                      |                    |                   |
|----------------------|--------------------|-------------------|
| 1885                 | 1892               | 1907              |
| 24 settembre n. 18 } | 21 settembre n. 16 | 5 dicembre n. 12. |
| 27 ottobre n. 18 }   |                    |                   |

(¹) Alla fine del 1912 il minimo dell'attività solare non si era ancora verificato; neppure è sicuro che abbia avuto luogo nel 1° semestre 1913.

I minimi della frequenza osservati nelle medie mensili è:

| 1890       | 1902        | 1913 ?         |
|------------|-------------|----------------|
| maggio 1.5 | ottobre 0.1 | giugno ? 0.8 ; |

e le protuberanze alte 30" o più, sono mancate per giorni:

| 1890         | 1902           | 1913            |
|--------------|----------------|-----------------|
| maggio: 38 % | novembre: 92 % | giugno ? : 50 % |

*Durata dei cicli.* — Quanto alla durata dei tre cicli, ammettendo con Respighi <sup>(1)</sup> che il massimo precedente abbia avuto luogo nel II semestre 1871 e che il minimo precedente abbia avuto luogo nel 1° semestre, cioè nel marzo 1878 (il minimo delle macchie si è verificato alla fine dello stesso anno), dalle medie semestrali date sopra si ha, in anni e semestri:

|                                |                   |                            |                                       |
|--------------------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| Durata dei cicli fra i minimi: | I 12 <sup>a</sup> | II 12 <sup>a</sup> 1/2     | III 10 <sup>a</sup> 1/2               |
| "                              | "                 | massimi: I 14 <sup>a</sup> | II 7 <sup>a</sup> III 15 <sup>a</sup> |

dove si vede la notevole irregolarità della durata, che si verifica pure per le macchie, ma in grado minore.

Gli intervalli da minimo a massimo nei successivi cicli delle nostre osservazioni delle protuberanze sono:

|                      |                       |                      |
|----------------------|-----------------------|----------------------|
| I 7 <sup>a</sup> 1/2 | II 2 <sup>a</sup> 1/2 | III 5 <sup>a</sup> . |
|----------------------|-----------------------|----------------------|

Gli intervalli tra i massimi ed i minimi sono:

|                      |                    |                          |
|----------------------|--------------------|--------------------------|
| I 4 <sup>a</sup> 1/2 | II 10 <sup>a</sup> | III 5 <sup>a</sup> 1/2 ? |
|----------------------|--------------------|--------------------------|

Anche questi intervalli sono molto ineguali; nell'insieme, i primi sono più brevi dei secondi, come abbiamo detto risultare pure dal grafico.

La durata media dei cicli delle protuberanze ricavata dai minimi della frequenza media annuale, è:

$$(1913?-1878): 3 = 11^{\text{a}}.7;$$

ricavata dai massimi è:

$$(1907-1871): 3 = 12^{\text{a}}.$$

Corrispondentemente per le macchie si ha dai minimi

$$(1913?-1878): 3 = 11^{\text{a}}.7;$$

dai massimi

$$(1905-1870): 3 = 11^{\text{a}}.7.$$

Dunque la durata media del ciclo delle protuberanze coincide prossimamente con quella delle macchie.

<sup>(1)</sup> R. Acc. dei Lincei, anno CCLXXXII, 1884-85. Nota VIII, pag. 20.

L'intervallo medio tra massimo e minimo dal detto risulta:

$$(7^a + 7^a + 10^a + 5^a) : 4 = 7^a.25$$

L'intervallo medio fra minimo e massimo:

$$(5^a + 7^a + 3^a + 5^a) : 4 = 5^a.$$

Dunque l'intervallo fra massimo e minimo è maggiore di quello fra minimo e massimo, come ordinariamente nelle macchie.

*Diminuzione da un ciclo all'altro.* — Confrontando i cicli fra di loro, si nota che i massimi di frequenza diurna delle protuberanze vanno continuamente diminuendo, mentre ciò non ha avuto luogo per le macchie; infatti si ha:

|                                                 | I    | II   | III  |
|-------------------------------------------------|------|------|------|
| Medie annuali massime delle protuberanze . . .  | 8.2  | 6.4  | 4.3  |
| Medie semestrali " " " " . . .                  | 9.5  | 7.1  | 4.7  |
| Numeri relativi annuali massime delle macchie . | 63.7 | 84.9 | 63.5 |

Anche le frequenze medie degli 11 anni costituenti all'incirca ciascun ciclo sono andate diminuendo per le protuberanze, avendosi:

Media frequenza diurna dei cicli: I 5.0    II 3.8    III 2.4

*Complicazione crescente nei cicli successivi.* — Si noterà pure la crescente complicazione della forma dei cicli: nel primo si ha nelle medie annuali un solo massimo deciso, nel secondo se ne hanno due, nel terzo se ne hanno tre, poco spiccati.

*Altezza media delle protuberanze.* — Delle dimensioni delle protuberanze, considerando l'altezza, la cui determinazione non presenta la ambiguità della base, nè la complicazione dell'area, si nota nella tabella che l'altezza annua media delle protuberanze, alte 30" o più, non varia molto nei cicli: da 40" a 50"; però in generale ha i maggiori valori presso le epoche di massimo di frequenza, ed i minori presso le epoche di minima frequenza.

*Ciclo precedente.* — Certamente tre cicli non sono sufficienti per dare risultati sicuri e generali, e quindi sarebbe stato desiderabile estendere indietro questa statistica fino alle prime osservazioni spettroscopiche delle protuberanze, che dopo la celebre scoperta di questo metodo d'osservazione, fatta da Lockyer e Janssen nel 1868, furono intraprese in Italia sistematicamente e quotidianamente, da Respighi dall'ottobre 1869, da Secchi dall'aprile 1871, da Tacchini dal luglio dello stesso anno; ma mi sono astenuto dal fare tale estensione per i seguenti motivi:

a) il ciclo precedente 1867-1878 sarebbe incompleto, mancando totalmente le osservazioni nel 1867 (epoca del minimo delle macchie), nel 1868 ed in gran parte del 1869;



b) le osservazioni negli altri anni sono state fatte da osservatori diversi, con strumenti diversi, con metodi di osservazione, misura, separazione e numerazione delle protuberanze, diversi; quindi avrei incontrato le stesse gravi difficoltà che mi arrestarono nel fare la statistica di 40 anni cui ho accennato prima;

c) essendo quelle osservazioni fatte da altri, non mi sono ritenuto per ora autorizzato a servirmene, trattandole a mio arbitrio.

Però da esse si possono ricavare dei dati che non hanno bisogno di discussione, o riduzione, e che sono molto importanti per estendere la cognizione del fenomeno delle protuberanze nei 40 ultimi anni.

1) Il massimo precedente ha avuto luogo, secondo Respighi, Secchi e Tacchini, nell'estate 1871 <sup>(1)</sup>, probabilmente in luglio.

2) Il minimo seguente ha avuto luogo al principio del 1878, e secondo Tacchini in gennaio, secondo Respighi in marzo <sup>(2)</sup>.

3) Quindi l'intervallo di tempo fra massimo e minimo del ciclo in discorso è circa  $6^{\text{a}} 1/2$ .

4) Il massimo del 1871 è stato più forte del seguente: secondo Respighi <sup>(3)</sup>, nel rapporto di 36 : 31 per tutte le protuberanze, nel rapporto di 2 : 1 per le protuberanze di altezza uguale a 55" o più. Anche per le macchie il massimo primo nominato è stato molto più forte del seguente. Respighi <sup>(4)</sup> dice pure che la violenza delle esplosioni, manifestata dai movimenti rapidi delle protuberanze e dalla abbondanza delle eruzioni metalliche, nel massimo del 1871 è stata molto maggiore che non nel massimo seguente.

5) Dunque la diminuzione del fenomeno delle protuberanze data fin dal ciclo precedente a quelli da noi osservati ed è stata continua nei quattro cicli, da che si fanno osservazioni spettroscopiche delle protuberanze. Infatti ammettendo, secondo Respighi, il rapporto 36 : 31 del massimo del 1871 a quello dal 1885, la frequenza diurna media degli anni dei massimi sarebbe :

|      |      |      |      |
|------|------|------|------|
| 1871 | 1885 | 1892 | 1907 |
| 9.5  | 8.2  | 7.4  | 4.3  |

Inoltre le nostre osservazioni danno come frequenza media degli 11 anni di ciascuno dei tre ultimi cicli valori pure decrescenti, come si è detto sopra.

<sup>(1)</sup> R. Acc. dei Lincei, anno CCXXXVII, Nota VIII, pag. 20. Le Soleil, volume II, pag. 160. Mem. della Soc. degli spettr. italiani, vol. VI, pag. 52.

<sup>(2)</sup> Mem. della Soc. degli spettr. ital., vol. VIII, pag. 51. Reale Acc. dei Lincei, anno CCLXXXII, 3884-3885, Nota VII, pag. 13.

<sup>(3)</sup> R. Acc. dei Lincei, anno COLXXXIII, Nota VIII, pag. 21.

<sup>(4)</sup> loco citato.

| ANNO | Numero<br>dei giorni<br>d'osservazione | Numero<br>delle<br>protuberanze | Frequenza diurna media<br>delle<br>protuberanze |            | Altezza<br>media diurna<br>delle<br>protuberanze | Numeri relativi<br>delle macchie<br>(Wolfer) |
|------|----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|      |                                        |                                 | Annuale                                         | Semestrale |                                                  |                                              |
| 1880 | 89                                     | 200                             | 2,3                                             | 2,1<br>2,4 | 40                                               | 32,3                                         |
| 1881 | 109                                    | 629                             | 5,8                                             | 5,1<br>6,3 | 47                                               | 54,3                                         |
| 1882 | 148                                    | 885                             | 6,0                                             | 5,7<br>6,2 | 47                                               | 59,7                                         |
| 1883 | 118                                    | 844                             | 7,2                                             | 7,8<br>6,6 | 48                                               | 63,7                                         |
| 1884 | 89                                     | 683                             | 7,7                                             | 7,7<br>7,7 | 46                                               | 63,5                                         |
| 1885 | 165                                    | 1360                            | 8,2                                             | 6,5<br>9,5 | 50                                               | 52,2                                         |
| 1886 | 169                                    | 989                             | 5,9                                             | 5,7<br>6,0 | 47                                               | 25,4                                         |
| 1887 | 144                                    | 721                             | 5,0                                             | 4,7<br>5,3 | 47                                               | 13,1                                         |
| 1888 | 196                                    | 565                             | 2,9                                             | 3,2<br>2,6 | 47                                               | 6,8                                          |
| 1889 | 187                                    | 354                             | 1,9                                             | 2,0<br>1,8 | 46                                               | 6,3                                          |
| 1890 | 198                                    | 487                             | 2,3                                             | 1,7<br>2,8 | 47                                               | 7,1                                          |
| 1891 | 150                                    | 889                             | 5,9                                             | 5,2<br>6,4 | 49                                               | 35,6                                         |
| 1892 | 211                                    | 1341                            | 6,4                                             | 5,5<br>7,1 | 48                                               | 73,0                                         |
| 1893 | 219                                    | 1119                            | 5,1                                             | 5,2<br>5,0 | 49                                               | 84,9                                         |
| 1894 | 247                                    | 1165                            | 4,7                                             | 4,7<br>4,7 | 50                                               | 78,0                                         |
| 1895 | 256                                    | 885                             | 3,5                                             | 3,0<br>3,8 | 49                                               | 64,0                                         |
| 1896 | 232                                    | 953                             | 4,1                                             | 3,5<br>4,7 | 45                                               | 41,8                                         |
| 1897 | 217                                    | 997                             | 4,6                                             | 4,8<br>4,4 | 49                                               | 26,2                                         |
| 1898 | 198                                    | 643                             | 3,25                                            | 3,2<br>3,3 | 47                                               | 26,7                                         |
| 1899 | 214                                    | 455                             | 2,1                                             | 2,6<br>1,6 | 45                                               | 12,1                                         |
| 1900 | 188                                    | 241                             | 1,3                                             | 1,5<br>1,1 | 43                                               | 9,5                                          |
| 1901 | 173                                    | 144                             | 0,8                                             | 0,8<br>0,9 | 41                                               | 2,7                                          |
| 1902 | 183                                    | 82                              | 0,45                                            | 0,6<br>0,3 | 42                                               | 5,0                                          |
| 1903 | 176                                    | 209                             | 1,2                                             | 1,0<br>1,4 | 41                                               | 24,4                                         |

| ANNO | Numero<br>dei giorni<br>d'osservazione | Numero<br>delle<br>protuberanze | Frequenza diurna media<br>delle<br>protuberanze |            | Altezza<br>media diurna<br>delle<br>protuberanze | Numeri relativi<br>delle macchie<br>(Welfer) |
|------|----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|      |                                        |                                 | Annuale                                         | Semestrale |                                                  |                                              |
| 1904 | 190                                    | 551                             | 2,9                                             | 2,5<br>3,3 | 44                                               | 42,0                                         |
| 1905 | 172                                    | 520                             | 3,05                                            | 3,3<br>2,8 | 44                                               | 63,5                                         |
| 1906 | 177                                    | 469                             | 2,6                                             | 3,9<br>1,4 | 44                                               | 53,8                                         |
| 1907 | 192                                    | 829                             | 4,3                                             | 3,8<br>4,7 | 42                                               | 62,0                                         |
| 1908 | 207                                    | 705                             | 3,4                                             | 4,2<br>2,7 | 46                                               | 48,5                                         |
| 1909 | 181                                    | 661                             | 3,6                                             | 3,0<br>4,1 | 49                                               | 43,9                                         |
| 1910 | 200                                    | 515                             | 2,6                                             | 3,2<br>2,1 | 49                                               | 18,6                                         |
| 1911 | 184                                    | 298                             | 1,6                                             | 1,7<br>1,6 | 46                                               | 5,7                                          |
| 1912 | 189                                    | 232                             | 1,2                                             | 1,0<br>1,4 | 48                                               | 3,6                                          |

RIASSUNTO. — Dai risultati delle nostre osservazioni, insieme con quelli che vi si possono unire dalle osservazioni precedenti, si ha quanto segue, rispetto ai quattro cicli undecennali delle protuberanze, osservati finora:

1) La linea rappresentante l'andamento della frequenza delle protuberanze ha un certo parallelismo con quella dei numeri relativi delle macchie, ma non completo. Vi è una tendenza delle protuberanze a ritardare rispetto alle macchie.

2) Le epoche dei massimi e, più approssimativamente, quelle dei minimi delle protuberanze, coincidono con quelle macchie.

3) La durata dei cicli delle protuberanze è prossimamente eguale a quella undecennale delle macchie.

4) L'intervallo tra il minimo ed il massimo è minore dell'intervallo fra il massimo ed il minimo, come succede per le macchie.

5) L'altezza media delle protuberanze nei vari anni cambia poco; però presso all'epoca di massima frequenza si hanno anche le massime altezze medie, e presso ai minimi di frequenza le minime altezze medie.

6) L'attività solare nella produzione delle protuberanze è andata diminuendo successivamente nei quattro cicli.

7) L'andamento dei cicli è divenuto sempre più complicato.

Chimica fisica. — *Proprietà chimiche e chimico-fisiche del succo di muscoli striati e lisci*. III. *Variazioni di volume in alcuni processi colloidali* <sup>(1)</sup>. Nota del Corrisp. F. BOTTAZZI e del dott. E. D'AGOSTINO <sup>(2)</sup>.

H. Quincke <sup>(3)</sup> fu il primo ad osservare: « ... dass die Verbindung, welche ein in Wasser quellender Körper mit diesem eingeht, von einer Contraction begleitet ist, so dass das Gesamtvolumen beider nach der Quellung ein geringeres als vor derselben ist ». Egli sperimentò su materiali diversi: chiara d'ovo cotta, cartilagini costali di bambino e di vitello, tendini, ecc., gelatina secca, gomma arabica; e si servì del metodo dilatometrico (usando un dilatometro di costruzione assai semplice, anzi, primitiva), controllando poi i risultati col metodo del peso specifico. Più tardi, con ricerche più rigorose, E. Wiedemann e Ch. Lüdeking <sup>(4)</sup> confermarono il fatto, che nel processo d'imbibizione dei colloidi secchi ha luogo diminuzione di volume del sistema, cioè contrazione.

Ricerche dilatometriche più recenti sono quelle del Galeotti e del Gayda.

G. Galeotti <sup>(5)</sup> ha osservato che nella coagulazione termica ed enzimatica delle proteine non avviene variazione di volume, mentre nella precipitazione di esse provocata con acidi o con sali avviene aumento di volume (variabile dal 0,254 al 2,217 %), che è più cospicuo quando la precipitazione è reversibile (per es., quando è prodotta dal solfato d'ammonio).

Finalmente T. Gayda <sup>(6)</sup> ha trovato, in primo luogo, contrariamente al Galeotti, che nella coagulazione termica si può constatare un acceleramento dell'aumento di volume, durante il progressivo elevarsi della temperatura, già sotto la temperatura di coagulazione e durante tutto il tempo di formazione del coagulo: in altre parole, un aumento di volume del sistema; e, in secondo luogo, contrazione nel processo di soluzione dell'albumina secca, mentre l'ulteriore diluizione della stessa soluzione è accompagnata da piccolissima diminuzione di volume.

Le nostre ricerche sono state fatte su gelatina secca in filamenti sottili (della Casa Nelson, « marca d'oro »), e su miosina pura allo stato granulare,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia di Napoli.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 25 agosto 1913.

<sup>(3)</sup> Pflüger's Arch., 3, pag. 332, an. 1870.

<sup>(4)</sup> Wiedemann's Ann., N. F., 25, pag. 145.

<sup>(5)</sup> Zeit. f. physiol. Chem., 78, pag. 421, an. 1912.

<sup>(6)</sup> Bioch. Zeit., 39, pag. 400, an. 1912.

secca o già al massimo grado imbevuta di acqua distillata<sup>(1)</sup>. Le ricerche su gelatina furono fatte al fine di provare il dilatometro da noi usato, che si vede rappresentato nella fig. 1, immerso (la figura ne mostra due eguali) nel termostato, l'acqua del quale era tenuta in continuo rimescolamento per mezzo di un agitatore a palette (non lo si vede nella figura, perchè si trova

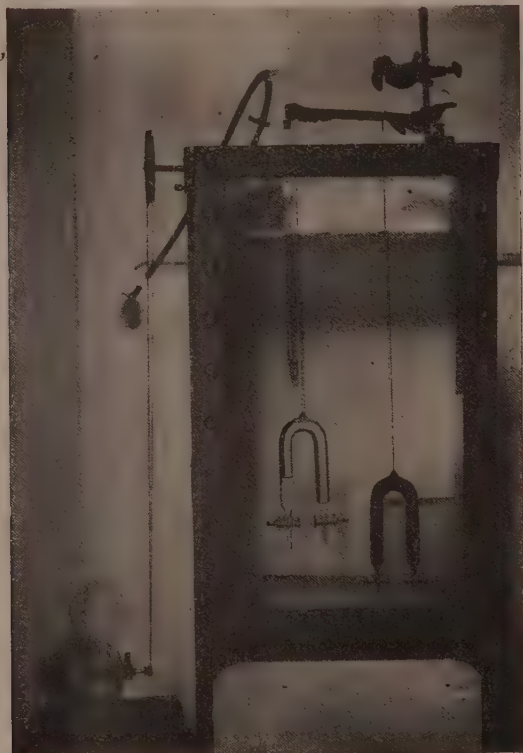


FIG. 1.

al fondo dell'alto termostato), mosso dall'elettricità. Un termometro Bodin, su cui poteva leggersi comodamente con una lente d'ingrandimento il centesimo di grado, c'indicava la temperatura.

Come si vede, il dilatometro è costituito di un capillare portante una scala in millimetri, del diametro di 1 mm. e lungo circa 80 cm., e di due branche assai larghe, portanti anche una scala in millimetri e chiuse inferiormente da due rubinetti smerigliati a perfetta tenuta.

<sup>(1)</sup> Circa il modo in cui questa miosina granulare fu ottenuta, ved. Bottazzi e Quagliariello, Rend. R. Accad. d. Lincei (5), vol. 22°, pag. 52, an. 1913.



Il riempimento del dilatometro era fatto in modo diverso, secondo che si trattava di ricerche sulla gelatina e sulla miosina granulare secche, ovvero su questa miosina granulare già sospesa in acqua.

Per quanto riguarda la gelatina e la miosina granulare secche, determinammo la variazione di volume nel processo di semplice imbibizione in acqua. Sulle sospensioni di miosina sperimentammo l'influenza di acidi (acido cloridrico e acido sarcolattico) e di basi (KOH) a concentrazioni diverse.

Dopo molti tentativi e molte ricerche preliminari, di cui crediamo superfluo riferire i singoli risultati, trovammo preferibili i seguenti procedimenti tecnici per l'esecuzione dei vari esperimenti:

1. *Miosina granulare secca.* — L'imbibizione in acqua di questo materiale essendo assai lenta, si può benissimo procedere nel seguente modo. Riscaldate alla temperatura del termostato separatamente la polvere secca e l'acqua (già privata dell'aria mediante bollitura e successiva conservazione sotto la campana di una macchina pneumatica in cui di tanto in tanto si tornava a fare il vuoto), s'introduceva pazientemente la polvere in una delle branche del dilatometro, e quindi lo si riempiva di acqua fino ad una altezza conveniente del capillare, aspirandola per l'altra branca. Chiusi i rubinetti, già unti con « Vacuumfett » di Kahlbaum, e asciugate con carta bibula le estremità inferiori delle due branche, queste erano abbondantemente paraffinate con paraffina ad alto punto di fusione.

Connesso il dilatometro per l'estremità superiore del capillare con la pompa, mediante un tubo di caoutchouc a pareti spesse, vi si faceva il vuoto, finchè l'acqua bollisse alla temperatura dell'ambiente. Ogni traccia d'aria era così espulsa dall'interno dell'apparecchio. Il dilatometro era quindi immerso nel termostato, e s'incominciava a fare la lettura del volume del liquido e della temperatura, a intervalli convenienti.

2. *Gelatina.* — Assai diversamente dovemmo procedere negli esperimenti sulla gelatina, perchè in questo caso la variazione del volume s'inizia visibilmente subito, e decorre assai rapidamente. Sospeso nel termostato un alto vaso cilindrico pieno di acqua distillata già privata dell'aria, vi s'immergeva il dilatometro, in una branca del quale era stata già introdotta la gelatina in fili sminuzzati, un rubinetto essendo già paraffinato, l'altro perfettamente chiuso dopo essere stato convenientemente ingrassato. Raggiunto l'equilibrio termico, si apriva il rubinetto non paraffinato e si lasciava entrare l'acqua, tanto che riempisse le due branche e salisse fino ad un'altezza conveniente nel capillare, mentre con la pompa, connessa all'estremità libera del capillare, dal dilatometro veniva espulsa l'aria.

Immediatamente s'incominciava la lettura del volume, facendo così che mentre uno di noi indicava con un contasecondi il momento della lettura, l'altro leggeva sulla scala del capillare la posizione del menisco, e un assistente scriveva i valori letti.

3. *Sospensione granulare di miosina pura.* — Nelle prime prove, aspirata la sospensione in una branca, fino a metà o due terzi dell'altezza, e la soluzione di acido o di KOH nell'altra, anche fino ad una certa altezza, si riempiva poi il dilatometro con toluolo, aspirandolo per la seconda branca. (Chiusura e paraffinatura dei rubinetti, espulsione dell'aria dai liquidi, ecc., come nei casi precedenti). Ma presto rinunziammo a servirci del toluolo. Avendo constatato che anche in questi esperimenti la variazione di volume è piuttosto lenta, riempimmo della soluzione il dilatometro, dopo avere introdotto in una delle sue branche la sospensione di miosina, e subito, rimescolato insieme il contenuto delle due branche, in guisa che il materiale granulare sospeso si ripartisse in quantità presso che eguale nelle medesime, e introdotto il dilatometro nel termostato, incominciammo la lettura sul capillare e sul termometro.

I risultati delle nostre ricerche possono essere riassunti brevemente nel seguente modo:

1. *Imbibizione della gelatina.* — Riferiamo i valori di due sole esperienze nella seguente tabella I e nelle due curve della fig. 2. I valori sono corretti per la temperatura media di  $21^{\circ},6$ ; C, avendo determinato, in questi come negli altri esperimenti, il coefficiente termico di dilatazione lineare dei nostri dilatometri.

TABELLA I.

| 1 <sup>a</sup> ESPERIENZA.                         |                         | 2 <sup>a</sup> ESPERIENZA.                                                 |                         |
|----------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Gr. 3,6 gelatina in 46,7 cmc. H <sub>2</sub> O     |                         | Gr. 2,7 gelatina in cm. 46,7 H <sub>2</sub> O                              |                         |
| Temperatura: da $21^{\circ},8$ e $21^{\circ},9$ C. |                         | NB. Tutti i dati sono corretti alla temperatura media di $21^{\circ},6$ C. |                         |
| Tempo dell'osservazione                            | Lettura del dilatometro | Tempo dell'osservazione                                                    | Lettura del dilatometro |
| zero                                               | 15                      | zero                                                                       | —                       |
| 24"                                                | 12, 9                   | 0' 40"                                                                     | 40, 0                   |
| 27                                                 | 12, 5                   | 1 0                                                                        | 38, 0                   |
| 35                                                 | 12, 0                   | " 9                                                                        | 37, 5                   |
| 42                                                 | 11, 0                   | " 18                                                                       | 37, 0                   |
| 50                                                 | 10, 5                   | " 29                                                                       | 36, 5                   |
| 58                                                 | 10, 0                   | " 41                                                                       | 36, 0                   |
| 1' 8                                               | 9, 5                    | " 55                                                                       | 35, 5                   |
| " 18                                               | 9, 0                    | 2' 11                                                                      | 35, 0                   |
| " 30                                               | 8, 5                    | " 28                                                                       | 34, 5                   |
| " 43                                               | 8, 0                    | " 49                                                                       | 34, 0                   |
| " 58                                               | 7, 5                    | 3' 17                                                                      | 33, 5                   |
| 2' 15                                              | 7, 0                    | " 52                                                                       | 32, 9                   |
| " 37                                               | 6, 5                    | 4' 0                                                                       | 32, 8                   |
| " 53                                               | 6, 2                    | " 9                                                                        | 32, 7                   |
| 3' 3                                               | 6, 0                    | " 19                                                                       | 32, 9                   |
| " 18                                               | 5, 8                    | " 30                                                                       | 32, 5                   |
| " 28                                               | 5, 6                    | " 41                                                                       | 32, 4                   |
| " 41                                               | 5, 4                    | " 53                                                                       | 32, 3                   |
| 4' 0                                               | 5, 2                    | 5' 8                                                                       | 32, 2                   |
| " 18                                               | 5, 0                    | " 23                                                                       | 32, 1                   |
| " 44                                               | 4, 8                    | " 42                                                                       | 32, 0                   |
| 5' 9                                               | 4, 6                    | 6' 0                                                                       | 31, 9                   |
| " 45                                               | 4, 4                    | 11 0                                                                       | 31, 0                   |
| 6' 37                                              | 4,25                    | 12 15                                                                      | 30, 9                   |
| 10 40                                              | 3, 8                    | 13 40                                                                      | 30, 8                   |
| 14 40                                              | 3, 6                    | 16 20                                                                      | 30,65                   |
| 22 0                                               | 3, 4                    | 20 30                                                                      | 30, 4                   |
|                                                    |                         | 23 10                                                                      | 30, 3                   |
|                                                    |                         | 23 10                                                                      | 30,15                   |
|                                                    |                         | 50 30                                                                      | 29,71                   |
|                                                    |                         | 62 30                                                                      | 29,51                   |
|                                                    |                         | 79 0                                                                       | 29,35                   |
|                                                    |                         | 95 0                                                                       | 29,23                   |
|                                                    |                         | 360 0                                                                      | 27,18                   |
|                                                    |                         | 2922 0                                                                     | 17,94                   |

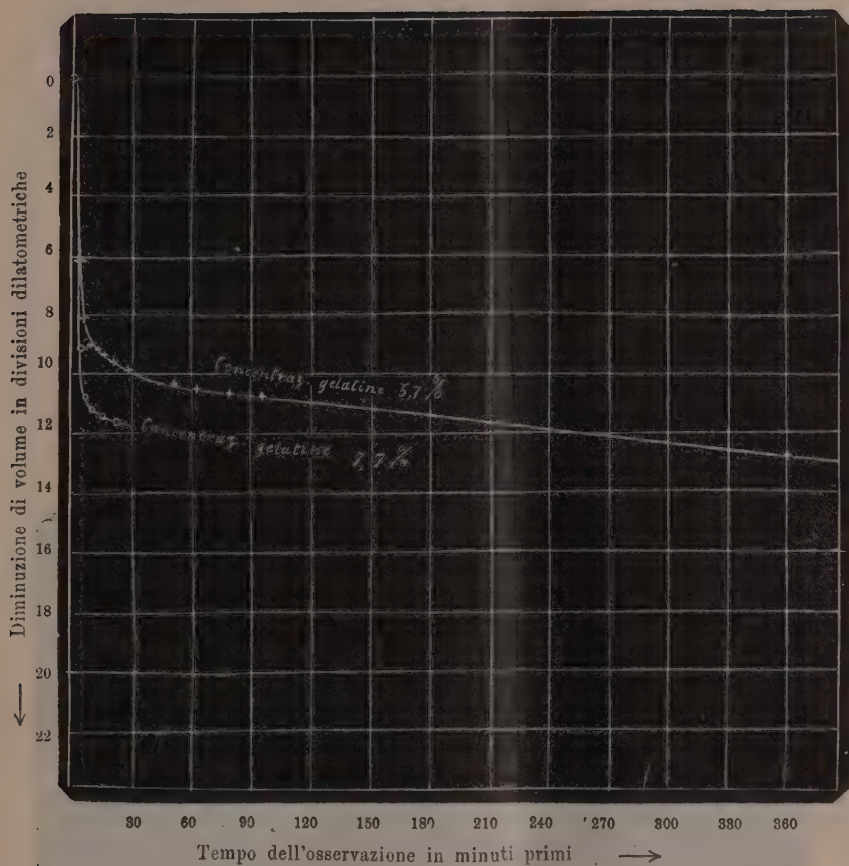


FIG. 2.

Come si vede, nell'imbibizione della gelatina secca ha luogo contrazione del volume, la quale dapprima procede rapidissimamente, e poi lentamente.

2. Imbibizione della miosina granulare secca. — L'esperimento, di cui riferiamo i risultati nella tabella II e nella fig. 3. fu fatto con gr. 6,9 di materiale secco polverizzato e gr. 45,9 di acqua. I valori sono stati corretti per la temperatura media di 31°,5 C.

TABELLA II.

| Tempo<br>- dell'osservazione | Letture<br>al dilatometro | Tempo<br>dell'osservazione | Letture<br>al dilatometro |
|------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| zero                         | 19,37                     | 68 <sup>h</sup> 44'        | 17,11                     |
| 59'                          | 19,27                     | 71 44                      | 17,06                     |
| 1 <sup>h</sup> 1             | 19,24                     | 73 14                      | 17,06                     |
| " 39                         | 19,14                     | 115 44                     | 16,65                     |
| 2 4                          | 19,05                     | 123 44                     | 16,56                     |
| " 31                         | 18,99                     | 142 14                     | 16,43                     |
| " 45                         | 18,96                     | 217 14                     | 15,97                     |
| 3 46                         | 18,81                     |                            |                           |
| 17 54                        | 17,90                     |                            |                           |
| 19 29                        | 17,84                     |                            |                           |
| 20 44                        | 17,83                     |                            |                           |
| 24 4                         | 17,74                     |                            |                           |
| 26 14                        | 17,66                     |                            |                           |
| 28 59                        | 17,67                     |                            |                           |
| 43 14                        | 17,41                     |                            |                           |
| 44 44                        | 17,39                     |                            |                           |
| 45 44                        | 17,36                     |                            |                           |
| 47 44                        | 17,35                     |                            |                           |
| 52 14                        | 17,28                     |                            |                           |
| 66 14                        | 17,13                     |                            |                           |

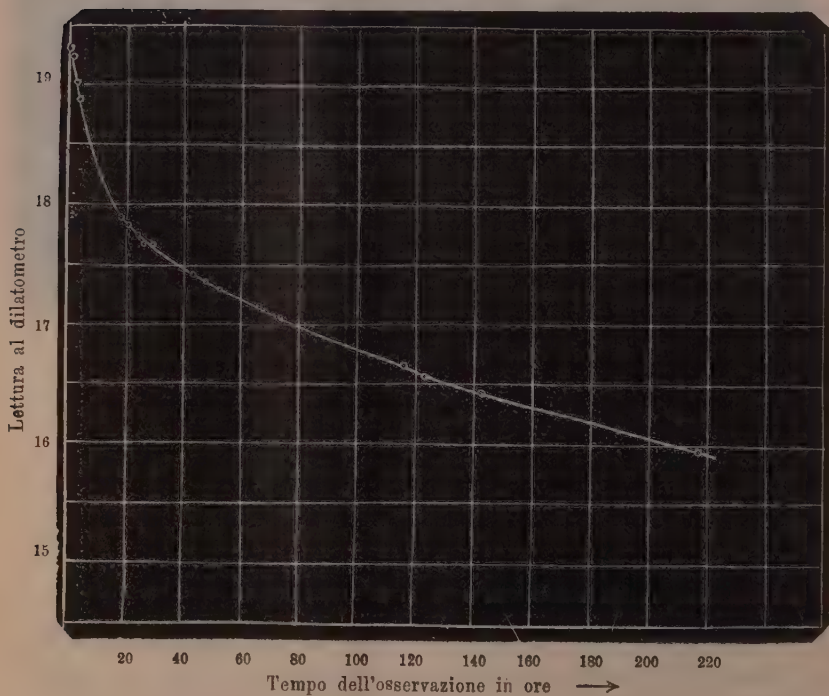


FIG. 3.

Anche nell'imbibizione acquosa della miosina pura secca polverizzata ha luogo contrazione del volume, che però procede assai più lentamente che nel caso della gelatina.



3. *Imbibizione della miosina granulare pura, già al massimo grado imbevuta d'acqua, in soluzioni di acidi e di basi.* — Riferiamo quattro degli esperimenti fatti: tre riguardano soluzioni variamente concentrate di acido lattico; uno la soluzione 0,5 *n* KOH. I dati furono tutti corretti per le temperature rispettivamente di 30°,8 e di 31°,200 C. Essi sono contenuti nella tabella III, e sono serviti per la costruzione delle curve della fig. 4.

TABELLA III.

| 1 <sup>a</sup> ESPERIENZA.                                                    |                                                            |                                                          | 2 <sup>a</sup> ESPERIENZA.                                                    |                                                    |                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Tutti i dati sono stati corretti per la temp. 30°,8 C.                        |                                                            |                                                          | Tutti i dati sono stati corretti per la temp. 31°,200 C.                      |                                                    |                                                               |
| Tempo dell'osservazione in ore (al tempo zero si sono rimascolati i liquidi). | Letture al dilatometro: soluzione 1/5 norm. acido lattico. | Letture al dilatometro: soluz. 1,10 norm. acido lattico. | Tempo dell'osservazione in ore (al tempo zero si sono rimascolati i liquidi). | Letture al dilatometro: soluzione 1/2 <i>n</i> KOH | Letture al dilatometro: soluzione 1/2 <i>n</i> acido lattico. |
| zero                                                                          | 20,7                                                       | 16,05                                                    | zero                                                                          | 33,02                                              | 32,03                                                         |
| 1 <sup>h</sup> 75'                                                            | 19,95                                                      | 15,45                                                    | 0 <sup>h</sup> 75'                                                            | 33,19                                              | 31,03                                                         |
| 2 00                                                                          | 19,95                                                      | 15,45                                                    | 2 33                                                                          | 33,33                                              | 30,91                                                         |
| 2 85                                                                          | 19,85                                                      | 15,40                                                    | 2 83                                                                          | 33,21                                              | 30,86                                                         |
| 2 50                                                                          | 19,85                                                      | 15,35                                                    | 3 17                                                                          | 33,27                                              | 30,87                                                         |
| 5 50                                                                          | 19,65                                                      | 15,05                                                    | 4 75                                                                          | 33,44                                              | 30,84                                                         |
| 16 25                                                                         | 19,30                                                      | 14,65                                                    | 7 33                                                                          | 33,52                                              | 30,72                                                         |
| 17 70                                                                         | 19,30                                                      | 14,60                                                    | 23 25                                                                         | 34,00                                              | 30,40                                                         |
| 18 50                                                                         | 19,30                                                      | 14,55                                                    | 26 25                                                                         | 34,10                                              | 30,38                                                         |
| 20 20                                                                         | 19,25                                                      | 14,45                                                    | 48 33                                                                         | 34,49                                              | 30,32                                                         |
| 21 25                                                                         | 19,15                                                      | 14,35                                                    | 52 00                                                                         | 34,56                                              | 30,32                                                         |
| 40 5                                                                          | 19,40                                                      | 14,60                                                    | 54 17                                                                         | 34,55                                              | 30,30                                                         |
| 50 0                                                                          | 19,40                                                      | 14,60                                                    | 70 0                                                                          | 34,64                                              | 30,18                                                         |
| 57 0                                                                          | 19,30                                                      | 14,55                                                    | 78 5                                                                          | 34,66                                              | 30,19                                                         |
| 65 0                                                                          | 19,40                                                      | 14,60                                                    | 118 33                                                                        | 34,67                                              | 29,87                                                         |
| 67 25                                                                         | 19,45                                                      | 14,75                                                    |                                                                               |                                                    |                                                               |
| 69 25                                                                         | 19,35                                                      | 14,60                                                    |                                                                               |                                                    |                                                               |
| 71 5                                                                          | 19,40                                                      | 14,60                                                    |                                                                               |                                                    |                                                               |
| 73 5                                                                          | 19,15                                                      | 14,45                                                    |                                                                               |                                                    |                                                               |
| 75 5                                                                          | 19,20                                                      | 14,45                                                    |                                                                               |                                                    |                                                               |
| 79 5                                                                          | 19,10                                                      | 14,30                                                    |                                                                               |                                                    |                                                               |
| 89 0                                                                          | 19,25                                                      | 14,50                                                    |                                                                               |                                                    |                                                               |
| 90 5                                                                          | 19,20                                                      | 14,50                                                    |                                                                               |                                                    |                                                               |

I risultati di questi esperimenti meritano un più ampio commento.

In primo luogo è da tener presente che qui non si tratta di imbibizione di un colloide secco, ma di variazione del grado di imbibizione, già raggiunto dal colloide per essere rimasto sospeso in acqua in forma di granuli per parecchi giorni, sotto l'influenza di acidi (abbiamo anche sperimentato l'acido cloridrico) e della KOH.

In generale, gli acidi e le basi fanno aumentare l'imbibizione dei colloidi; e poichè l'imbibizione acquosa per sè stessa è accompagnata da contrazione, si comprende che sotto l'influenza degli acidi (anche dell'acido cloridrico a piccola concentrazione) la sospensione granulare di miosina presenta,



come dimostrano le curve discendenti della fig. 4, una diminuzione di volume, che decorre prima con notevole velocità, e poi sempre più lentamente, e che è maggiore per le soluzioni più concentrate di acido lattico.

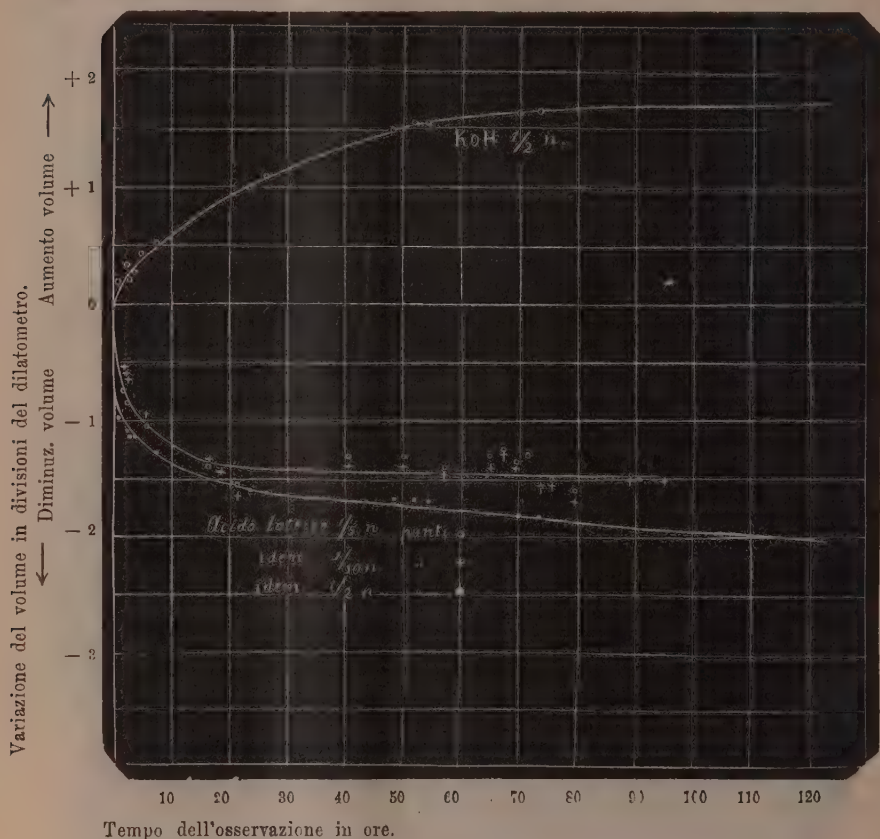


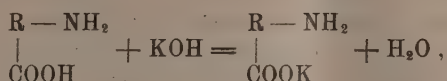
Fig. 4.

Ma gli alcali accrescono anche più degli acidi il potere d'imbibizione dei colloidi. Perchè, dunque, sotto l'influenza della KOH il sistema subisce, come mostra la curva ascendente della fig. 4, un aumento di volume? (Tutti gli esperimenti, fatti con soluzioni variamente concentrate di KOH, hanno dato lo stesso risultato; e spesso abbiamo veduto, in due esperimenti simultanei, fatti uno con acido e l'altro con KOH, in un dilatometro il liquido diminuire e nell'altro compagno aumentare di volume).

L'ipotesi che noi facciamo, a questo proposito, è la seguente: Quando una proteina (gelatina, miosina) si trova in presenza di una soluzione acquosa di acidi o di basi (in assenza di sali), si svolgono contemporaneamente tre

processi: imbibizione del colloide, soluzione di esso se si tratta di un colloide illimitatamente rigonfiabile, salificazione della proteina per cui si forma un proteinato di potassio ovvero un cloridrato o lattato di proteina. L'imbibizione e la soluzione della proteina sono accompagnate da contrazione del sistema; la formazione del sale di proteina, invece, è accompagnata, come generalmente avviene quando acidi e basi reagiscono formando i rispettivi sali (<sup>1</sup>), o quando si svolgono processi enzimatici con liberazione di molecole d'acqua (<sup>2</sup>), da aumento di volume. Secondo che l'uno o l'altro processo prevale, si ha, come risultato dell'esperimento, contrazione o dilatazione del sistema.

Nel caso nostro, gli acidi non determinano notevole salificazione e soluzione della miosina; il processo d'imbibizione prevale, e si ha diminuzione del volume. Per contro, la KOH, oltre che intensificare l'imbibizione della proteina, ne scioglie grande quantità, come abbiamo potuto ripetutamente rilevare, specialmente quando agisce in forte concentrazione, e forma con essa nel tempo stesso il rispettivo sale (come risulta da ricerche su altre proteine, fatte da numerosi sperimentatori). Non è da meravigliare, quindi, se prevalendo sugli altri due il processo di salificazione con liberazione di acqua:



il sistema presenta aumento del volume.

Si noti che, al momento in cui il contenuto delle due branche del dilatometro viene mescolato, si svolge un quarto processo, cioè la diluizione dell'acido o dell'alcali nell'acqua di sospensione della miosina. Questo processo è anche accompagnato da contrazione, che, nel caso dell'acido lattico, per quanto piccola essa sia, si addiziona a quella che produce il processo d'imbibizione; mentre, nel caso della KOH, è anch'essa mascherata dalla dilatazione sopra detta.

Una teoria recente della contrazione muscolare (<sup>3</sup>) prende le mosse dall'imbibizione che dovrebbe produrre nelle miofibrille striate [fatte, secondo Bottazzi e Quagliariello (<sup>4</sup>), dello stesso materiale proteico sul quale noi abbiamo sperimentato] l'acido lattico formantesi nei muscoli eccitati. Se e come i risultati da noi ottenuti possano accordarsi con la detta teoria, sarà discusso in un'altra pubblicazione.

(<sup>1</sup>) Ved. W. Ostwald, *Lehrb. d. Allg. Chem.*, Bd. I: Stöchiometrie., pp. 787 e segg. 2<sup>te</sup> Aufl. Leipzig, 1903.

(<sup>2</sup>) G. Galeotti, *Zeit. f. physiol. Chem.* 76, 1, 1912.

(<sup>3</sup>) W. Pauli, *Kolloidchemie der Muskelkontraktion*. Dresden und Leipzig, 1912.

(<sup>4</sup>) *Questi Rendiconti* (5<sup>a</sup>) 21, 2<sup>o</sup> sem., fasc. 8<sup>o</sup>, pag. 493, 1912.

**Matematica.** — *Sopra certe disuguaglianze fra i caratteri d'una varietà algebrica.* Nota di ANNIBALE COMESSATTI, presentata dal Corrisp. F. SEVERI <sup>(1)</sup>.

1. *Prima disuguaglianza fra i caratteri d'una varietà a tre dimensioni.* — Sia  $V$  una varietà algebrica irriducibile, a tre dimensioni, d'irregolarità bidimensionale  $q > 0$ , che possiamo supporre immersa in uno spazio a quattro dimensioni  $(x_1, x_2, x_3, z)$ ; e siano

$$(1) \quad u_i = \int P_i dx_1 + Q_i dx_2 + R_i dx_3, \quad (i = 1, 2, \dots, q),$$

$q$  integrali semplici di 1<sup>a</sup> specie, linearmente indipendenti, appartenenti a  $V$ .

Supposto che  $V$  non contenga un fascio irrazionale di superficie algebriche — e, quindi, che due integrali semplici, distinti, di 1<sup>a</sup> specie, appartenenti a  $V$ , siano sempre funzionalmente indipendenti — proponiamoci di ricercare una disuguaglianza fra i caratteri di  $V$ , verificata la quale si possa asserire che *tre* fra gli integrali (semplici, distinti) di 1<sup>a</sup> specie della  $V$  sono funzionalmente dipendenti. Dovremo perciò supporre  $q \geq 3$ ; ma, come si vedrà in seguito, quest'ipotesi non implica alcuna restrizione.

Consideriamo adunque tre integrali semplici qualunque di 1<sup>a</sup> specie, linearmente indipendenti, appartenenti a  $V$ , che saranno del tipo

$$(2) \quad \sum_{i=1}^q \lambda_i u_i, \quad \sum_{i=1}^q \mu_i u_i, \quad \sum_{i=1}^q \nu_i u_i, \quad (\lambda, \mu, \nu \text{ costanti}),$$

e osserviamo che la loro dipendenza funzionale è espressa dall'annullarsi del determinante

$$(3) \quad D = \begin{vmatrix} \sum \lambda_i P_i & \sum \mu_i P_i & \sum \nu_i P_i \\ \sum \lambda_i Q_i & \sum \mu_i Q_i & \sum \nu_i Q_i \\ \sum \lambda_i R_i & \sum \mu_i R_i & \sum \nu_i R_i \end{vmatrix} \quad (2),$$

il quale si sviluppa colla formola

$$(4) \quad D = \sum_{h,k,t} \begin{vmatrix} \lambda_h & \lambda_k & \lambda_t \\ \mu_h & \mu_k & \mu_t \\ \nu_h & \nu_k & \nu_t \end{vmatrix} \begin{vmatrix} P_h & P_k & P_t \\ Q_h & Q_k & Q_t \\ R_h & R_k & R_t \end{vmatrix},$$

(<sup>1</sup>) Pervenuta all'Accademia il 25 settembre 1913.

(<sup>2</sup>) Omettiamo per semplicità gli indici 1,  $q$  delle sommatorie.

dove per  $h, k, t$  si devono porre le  $\binom{q}{3}$  combinazioni a tre a tre dei numeri  $1, 2, \dots, q$ .

Per ricercare se fra i determinanti

$$\mathcal{A}_{hkt} = \begin{vmatrix} P_h & P_k & P_t \\ Q_h & Q_k & Q_t \\ R_h & R_k & R_t \end{vmatrix}$$

sussistono relazioni del tipo di quella che si ottiene ponendo identicamente nullo il secondo membro della (4), consideriamo i  $\binom{q}{3}$  integrali tripli

$$(5) \quad \int \mathcal{A}_{hkt} dx_1 dx_2 dx_3,$$

che, a norma di un teorema di Severi <sup>(1)</sup>, sono di 1<sup>a</sup> specie su  $V$  ovvero si riducono a delle costanti. Se il genere geometrico  $P_g$  di  $V$  è minore di  $\binom{q}{3}$ , cioè se si ha

$$(6) \quad P_g = \binom{q}{3} - \delta, \quad (\delta > 0),$$

si avranno certamente  $\delta$  identità lineari distinte del tipo

$$(7) \quad \sum_{h,k,t} \varrho_{hkt}^{(i)} \mathcal{A}_{hkt} \equiv 0, \quad (i = 1, 2, \dots, \delta),$$

e insieme con esse sussisteranno tutte quelle che si ottengono combinandole linearmente, cioè le

$$(8) \quad \sum_{i=1}^{\delta} \sigma_i \sum_{h,k,t} \varrho_{hkt}^{(i)} \mathcal{A}_{hkt} \equiv 0,$$

nelle quali le  $\sigma_i$  son costanti arbitrarie.

Ora la condizione necessaria e sufficiente affinchè qualcuna delle identità (8) sia del tipo di quelle che si ottengono ponendo identicamente nullo

<sup>(1)</sup> Severi, *Relazioni tra gl'integrali semplici e gl'integrali multipli di 1<sup>a</sup> specie di una varietà algebrica*, Annali di matematica (3), tom. XX, pp. 201-216. È da notarsi che in questa Memoria si considerano integrali del tipo  $\int \Sigma \mathcal{A}_{hkt} d\sigma_1 dx_2 dx_3$  la sommatoria essendo estesa alle sei permutazioni simultanee degli indici 1, 2, 3 e delle lettere  $h, k, t$ . Si ha però, evidentemente,

$$\int \Sigma \mathcal{A}_{hkt} dx_1 dx_2 dx_3 = 6 \int \mathcal{A}_{hkt} dx_1 dx_2 dx_3.$$

il 2° membro della (4) — il che porta la dipendenza funzionale di tre integrali del tipo (2) — è che per i gruppi di costanti  $\sigma_i, \lambda_i, \mu_i, \nu_i$ , esistano valori non tutti nulli, i quali verifichino le  $\binom{q}{3}$  relazioni

$$(9) \quad \sum_{i=1}^{\delta} \sigma_i \varrho_{hkt}^{(i)} = \begin{vmatrix} \lambda_h & \lambda_k & \lambda_t \\ \mu_h & \mu_k & \mu_t \\ \nu_h & \nu_k & \nu_t \end{vmatrix}.$$

Per vedere quando le (9) possano essere verificate, interpretiamo, seguendo Castelnuovo <sup>(1)</sup> le  $\varrho_{hkt}^{(i)}$  come coordinate omogenee di  $\delta$  punti  $A_i (i=1, 2, \dots, \delta)$  di uno spazio a  $\binom{q}{3} - 1$  dimensioni. Allora, al variare delle  $\sigma_i$ , il primo membro della (9) dà le coordinate di un punto che può occupare qualunque posizione entro lo  $S_{\delta-1}$ , individuato dai punti  $A_i$ . Il 2° membro invece fornisce le coordinate di un punto che si può associare al piano individuato, entro uno spazio  $S_{q-1}$ , dai punti di coordinate omogenee  $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_q)$ ,  $(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_q)$ ,  $(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_q)$ , e che perciò, al variare delle  $\lambda_i, \mu_i, \nu_i$ , descrive una varietà  $W$  a  $3(q-3)$  dimensioni. La (9) sarà dunque soddisfatta da convenienti valori, non tutti nulli, delle  $\sigma_i, \lambda_i, \mu_i, \nu_i$ , se lo  $S_{\delta-1}$  e la  $W$  avranno dei punti in comune; e questo certamente accadrà se

$$\delta - 1 + 3(q-3) \geq \binom{q}{3} - 1,$$

cioè, tenendo conto della (6), se sarà

$$(10) \quad P_g \leq 3(q-3).$$

Viceversa, se è soddisfatta la (10), lo è pure la (6), e quindi qualcuno dei determinanti (3) risulterà identicamente nullo sopra  $V$ . Se inoltre, come abbiamo inizialmente supposto, la  $V$  non contiene fasci irrazionali, ciò significa che tre integrali del tipo (2) sono funzionalmente dipendenti senza che lo siano due fra essi; e perciò, applicando il teorema dimostrato nella Nota precedente <sup>(2)</sup>, possiamo concludere che  $V$  possiede una congruenza irregolare, d'indice 1, di curve algebriche.

Rimane adunque provata l'esistenza d'un sistema siffatto, o quella d'un fascio irrazionale di superficie, sopra ogni varietà algebrica a tre dimensioni i cui caratteri verifichino la disuguaglianza (10).

<sup>(1)</sup> Castelnuovo, *Sulle superficie aventi il genere aritmetico negativo*, Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tom. XX (1905), pp. 55-60.

<sup>(2)</sup> *Sulle varietà algebriche che possiedono integrali semplici funzionalmente dipendenti*. Questi Rendiconti, vol. XXII, ser. 5ª, 2° sem. 1918, pag. 270.



OSSERVAZIONE. — Poichè, essendo  $P_g \geq 0$ , la (10) non può essere soddisfatta se è  $q < 3$ , risulta in definitiva superfluo di enunciare l'ipotesi  $q \geq 3$ . È d'altronde noto che, per  $q = 1, 2$ , la  $V$  possiede una congruenza d'indice 1 e d'irregolarità  $q$  di curve algebriche, a un fascio di genere  $q$  di superficie algebriche <sup>(1)</sup>. Anzi, se  $q = 1$ , si può sempre considerare su  $V$  un fascio ellittico di superficie. Invero, se  $V$  possiede una congruenza  $\Sigma$ , d'indice 1, di curve algebriche, questa avrà l'irregolarità 1: e quindi una superficie  $F$  che sia immagine di  $\Sigma$  conterrà, come è noto, un fascio ellittico di curve, a cui risponderanno su  $V$  le superficie di un fascio parimenti ellittico. Del resto questa proprietà si può facilmente dedurre dal fatto che  $V$  possiede un solo integrale semplice di 1<sup>a</sup> specie con due periodi.

2. Vediamo ora di precisare maggiormente il risultato del n. 1. Perciò supponiamo anzitutto che  $V$  contenga una congruenza  $\Sigma$ , d'indice 1, di curve algebriche, avente l'irregolarità  $d$ . Poichè mediante la trasformazione razionale che intercede tra  $V$  e una superficie  $F$  immagine di  $\Sigma$ , a  $d$  integrali semplici di 1<sup>a</sup> specie linearmente indipendenti, appartenenti ad  $F$ , corrispondono altrettanti integrali analoghi di  $V$ , ciascuno dei quali si mantiene costante lungo le curve di  $\Sigma$ , potremo supporre, scegliendo convenientemente gli integrali (1), che questa proprietà sia verificata da  $u_1, u_2, \dots, u_d$ . Supposto anche che due fra gli integrali (1), ad es.  $u_1, u_2$ , siano funzionalmente indipendenti, consideriamo i  $q - d$  determinanti

$$(11) \quad \begin{vmatrix} P_1 & Q_1 & R_1 \\ P_2 & Q_2 & R_2 \\ P_i & Q_i & R_i \end{vmatrix}, \quad (i = d+1, d+2, \dots, q),$$

e osserviamo che essi non possono risultare identicamente nulli, perchè, altrimenti, qualcuno fra gli integrali  $u_i$  con  $i > d$  dipenderebbe funzionalmente da  $u_1, u_2$ , e quindi sarebbe costante lungo le curve della congruenza: e che essi sono inoltre linearmente indipendenti, perchè una relazione lineare del tipo

$$\sum_{i=d+1}^q \lambda_i \begin{vmatrix} P_1 & Q_1 & R_1 \\ P_2 & Q_2 & R_2 \\ P_i & Q_i & R_i \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} P_1 & Q_1 & R_1 \\ P_2 & Q_2 & R_2 \\ \sum \lambda_i P_i & \sum \lambda_i Q_i & \sum \lambda_i R_i \end{vmatrix} \equiv 0,$$

non potendo, per l'indipendenza lineare di  $u_{d+1}, u_{d+2}, \dots, u_q$ , essere equivalente alle

$$\sum_{h=d+1}^q \lambda_h P_h \equiv 0, \quad \sum_{h=d+1}^q \lambda_h Q_h \equiv 0, \quad \sum_{h=d+1}^q \lambda_h R_h \equiv 0,$$

<sup>(1)</sup> Severi, *Sulle superficie e varietà algebriche irregolari di genere geometrico nullo*, questi Rendiconti (5), tom. XX (1911), pp. 537-546.

porterebbe di conseguenza una relazione funzionale fra l'integrale

$$u = \sum_{h=d+1}^q \lambda_h u_h,$$

e gli integrali  $u_1, u_2$ , che è assurda perchè  $u$  — il quale è linearmente indipendente da  $u_1, u_2, \dots, u_d$  — dovrebbe esser costante lungo le curve della congruenza, mentre a questa appartengono i soli integrali  $u_1, u_2, \dots, u_d$  linearmente indipendenti.

Poichè si possono formare  $q - d$  determinanti linearmente indipendenti del tipo (11), e quindi altrettanti integrali tripli distinti di 1<sup>a</sup> specie appartenenti a  $V$ , così si conclude che

$$P_g \geq q - d, \quad \text{cioè} \quad d \geq q - P_g.$$

Questa disuguaglianza è espressiva solo se  $q - P_g \geq 3$ , perchè si ha sempre  $d \geq 3$  in virtù del teorema dimostrato nella Nota precedente.

Supponiamo, ora, che, pure essendo soddisfatta la (10),  $V$  non si trovi nelle condizioni precedentemente esaminate; vi sarà allora entro  $V$  un fascio di superficie avente il genere  $d (\geq 2)$ , e ci sarà lecito di immaginare che gli integrali  $u_1, u_2, \dots, u_d$  di  $V$  si mantengano costanti lungo le superficie del fascio. Posto allora  $u = \sum_{h=d+2}^q \lambda_h u_h$  (le  $\lambda$  essendo costanti), consideriamo i tre integrali  $u_1, u_{d+1}, u$  e osserviamo:

1°) che due fra essi non possono essere funzionalmente dipendenti. Invero, se lo fossero  $u_1, u_{d+1}$ , ovvero  $u_1, u$ , al fascio considerato apparterebbero più di  $d$  integrali di 1<sup>a</sup> specie linearmente indipendenti; e se lo fossero  $u_{d+1}, u$ , la  $V$  conterrebbe un altro fascio di superficie algebriche, ciascuna delle quali sarebbe di livello costante per quei due integrali. Ma allora la congruenza, d'indice 1, di curve algebriche, che risulta dall'intersezione dei due fasci, possiederebbe i due integrali di 1<sup>a</sup> specie  $u_1, u_{d+1}$  funzionalmente indipendenti, e quindi si ricadrebbe nel caso precedente;

2°) che a quest'ultima conclusione porterebbe subito l'ipotesi di un legame funzionale fra  $u_1, u_{d+1}, u$ ; ne risulterebbe che i  $q - d - 1$  determinanti

$$\begin{vmatrix} P_1 & Q_1 & R_1 \\ P_{d+1} & Q_{d+1} & R_{d+1} \\ P_h & Q_h & R_h \end{vmatrix}, \quad h = (d+2, d+3, \dots, q),$$

sono diversi da zero e linearmente indipendenti, e quindi che  $P_g \geq q - d - 1$ , cioè, infine, che  $d \geq q - P_g - 1$ .

Possiamo quindi enunciare il seguente teorema:

*Se fra il genere geometrico  $P_g$  e l'irregolarità bidimensionale  $q$  di una varietà algebrica  $V$  a tre dimensioni intercede la disuguaglianza*

$$(I) \quad P_g \leq 3(q - 3),$$

*la varietà possiede una congruenza, d'indice 1, di curve algebriche, avente l'irregolarità ( $\geq 3e$ ) almeno eguale a  $q - P_g$ , o un fascio di superficie algebriche di genere ( $\geq 2e$ ) almeno eguale a  $q - P_g - 1$ .*

**Matematica.** — *Sul teorema d'esistenza in un problema dei valori al contorno per le equazioni del tipo parabolico.* Nota di MAURO PICONE, presentata dal Socio L. BIANCHI <sup>(1)</sup>.

1. Per le ricerche di Holmgren e di E. E. Levi <sup>(2)</sup> sull'equazione del calore

$$(1) \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - \frac{\partial z}{\partial y} = f(x, y),$$

si è venuti in possesso del seguente teorema relativo alla sua integrazione:

*Sia  $s$  un contorno aperto i cui estremi, sempre distinti, siano sopra una medesima caratteristica [per l'equazione (1)] e che con questa, rimanendole tutto al di sotto, limiti un campo connesso e finito; esiste allora (sotto certe condizioni pel contorno  $s$  e per le sue tangenti) in tutto il detto campo, ed è ivi unico, un integrale  $z$  della (1) che prende su  $s$  valori prescritti. Il problema di costruire l'integrale  $z$  dipende dalla risoluzione di un'equazione integrale del tipo Volterra.*

In seguito a questo risultato, si è spontaneamente condotti a porsi la questione se un identico teorema non valga per l'integrazione della più generale equazione lineare alle derivate parziali del second'ordine del tipo parabolico

$$(2) \quad L(z) \equiv \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + a \frac{\partial z}{\partial x} + b \frac{\partial z}{\partial y} + cz = f,$$

considerando che, nel caso delle equazioni iperboliche ed ellittiche, i teoremi stabiliti per le equazioni tipiche

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = f, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} + \lambda u = f,$$

si sono poi trovati validi per le più generali.

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1918.

<sup>(2)</sup> Holmgren, Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, tom. 3, 4 (1906-1908); E. E. Levi, Annali di Matematica, tom. XIV (1907); cfr. Volterra, *Leçons de Stockholm*, 10ième et 11ième; Goursat, *Cours d'analyse mathématique*, tom. III, chap. XXIX.

La questione indicata è stata effettivamente oggetto di studio. Da me e, quasi contemporaneamente, dal Gevrey e dall' Hadamard ed infine, più recentemente, dall' Holmgren <sup>(1)</sup>. Ma in tutti questi studi del problema Holmgren-Levi per l'equazione (2), sia che si tenti di stabilire il teorema di unicità (Picone, Gevrey, Holmgren), sia che si tenti di stabilire il teorema d'esistenza (Gevrey), sia che si tenti la ricerca di una soluzione fondamentale (Hadamard), si è stati sempre costretti a considerare la (2) in un campo in cui il coefficiente  $b(x, y)$  si mantenga diverso da zero o soddisfi, cogli altri coefficienti, a certe relazioni speciali.

*Sono, queste, delle restrizioni dipendenti dai metodi seguiti nella ricerca? Mostrerò in questa Nota che ciò non è; mostrerò che il teorema Holmgren-Levi più non è valido per l'equazione (2) quando si lasci al coefficiente  $b(x, y)$  tutta la sua generalità.*

Quivi infatti adduco esempi di equazioni (2) per le quali l'integrale verificante le condizioni del problema Holmgren-Levi non sempre esiste, per quanto, quando esiste, sia sempre da queste ben determinato. Si scorge in ciò altresì l'impossibilità di tradurre il problema Holmgren-Levi per l'equazione (2) in un'equazione integrale del tipo Volterra o del tipo Fredholm, quando si lasci al coefficiente  $b(x, y)$  tutta la sua generalità: diversamente, i teoremi di unicità e di esistenza per quel problema dovrebbero sempre valere o, quando mancano, mancare insieme.

Non sembra dunque che ad una teoria per la determinazione dell'integrale delle equazioni paraboliche più generali si possa dare (*nel campo non analitico*) uno svolgimento che, nelle sue fasi, presenti qualche analogia con quello preso dalla teoria per la determinazione dell'integrale delle equazioni iperboliche o delle equazioni ellittiche.

2. Stabiliamo anzitutto il teorema di unicità nel problema Holmgren-Levi per l'equazione (2) <sup>(2)</sup>. Nel campo  $\Gamma$ , in cui sono definiti i coefficienti dell'equazione

$$(3) \quad L(u) = 0,$$

e sono finiti e continui con le derivate  $\frac{\partial a}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial b}{\partial y}$ , consideriamo una curva  $s$  senza punti multipli, tutta al finito, la quale ammetta tangente (generalmente) e sia incontrata in un numero finito di punti dalle parallele all'asse delle  $x$  e dalle parallele all'asse delle  $y$ .

<sup>(1)</sup> Picone, *Sopra alcuni problemi nella teoria delle equazioni paraboliche*, Litografia (Pisa), marzo 1911; Gevrey, *Compt. rendus*, 1° sem. 1911, tom. 152, pag. 428; Hadamard, *ibidem*, pag. 1148; Holmgren, *Arkiv för Mat.*, tom. 7 (1912).

<sup>(2)</sup> La dimostrazione che ne dà qui, trovasi già nella mia Memoria citata. Ad essa rimane sempre il pregio, in confronto delle altre, di una grandissima elementarità.

Vogliamo dimostrare il seguente teorema di unicità:

La curva  $s$  sia terminata da due punti  $A(x_0, k)$ ,  $B(x_1, k)$ , eventualmente coincidenti ( $x_0 \leq x_1$ ), sulla caratteristica  $y = k$ , e col segmento  $AB$  di questa limiti un campo  $C$  di  $\Gamma$ . Se è, in tutto  $C$ ,

$$b(x, y) < 0 \quad [b(x, y) > 0]$$

e la normale al segmento  $AB$ , volta verso l'interno del campo  $C$ , ha senso contrario (concorde) a quello dell'asse delle  $y$ , non può esistere in  $C$  più di un integrale delle (2) che su  $s$  prenda valori prescritti.

Dimostreremo che un integrale  $u$  della (3), nullo su tutto  $s$ , è identicamente nullo in  $C$ , e lo faremo nell'ipotesi secondo cui, essendo, in  $C$ ,  $b(x, y) < 0$ , la normale al segmento  $AB$  volta verso l'interno di  $C$  ha senso contrario a quello dell'asse delle  $y$ . Perciò, ispirandoci ad un artificio escogitato dal Dini <sup>(1)</sup>, moltiplichiamo ambo i membri della (3) per un'arbitraria funzione  $p(y)$  della sola  $y$ , sempre positiva in tutto  $\Gamma$ , di cui fra poco disporremo. Dalla (3) segue:

$$(4) \quad \int \int p u L(u) dx dy = 0,$$

intendendo, come sempre in seguito, l'integrale doppio esteso al campo  $C$ . Ora si ha, poichè su  $s$  è nulla  $u$ , e su  $AB$  è nullo  $dy$ ,

$$\int \int p u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx dy = \int \int u \frac{\partial}{\partial x} \left( p \frac{\partial u}{\partial x} \right) dx dy = - \int \int p \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx dy,$$

$$\int \int p u a \frac{\partial u}{\partial x} dx dy = \int \int \frac{a}{2} \frac{\partial}{\partial x} (p u^2) dx dy = - \int \int \frac{p}{2} \frac{\partial a}{\partial x} u^2 dx dy,$$

$$\begin{aligned} \int \int p u b \frac{\partial u}{\partial x} dx dy &= \int \int \frac{b}{2} \frac{\partial}{\partial y} (p u^2) dx dy - \int \int \frac{b}{2} p' u^2 dx dy = \\ &= - \int \int \left( p \frac{\partial b}{\partial y} + p' b \right) \frac{u^2}{2} dx dy + \frac{p(k)}{2} \int_{x_0}^{x_1} b(x, k) u^2(x, k) dx; \end{aligned}$$

pertanto seguirà dalla (4):

$$(5) \quad - \int \int p \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx dy + \frac{1}{2} \int \int \left\{ p \left( 2c - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial y} \right) - p' b \right\} u^2 dx dy + \\ + \frac{p(k)}{2} \int_{x_0}^{x_1} b(x, k) u^2(x, k) dx = 0.$$

<sup>(1)</sup> Dini, *Sulle equazioni a derivate parziali del secondo ordine*, Memorie della R. Accademia dei Lincei, vol. III della serie 5<sup>a</sup> (1899), nn. 2 e 3. In questa Memoria del Dini trovasi, a pag. 72, enunciato un teorema di unicità per le equazioni paraboliche da cui si può dedurre, come caso particolare, il teorema che dimostriamo nel testo; il quale dunque, sostanzialmente, è da considerarsi come dovuto al Dini.



Ora avendosi sempre, in  $C$ ,  $p > 0$  e  $b < 0$ , il primo membro di quest'ultima eguaglianza sarebbe la somma di tre integrali dello stesso segno se in  $C$  fosse

$$(6) \quad p \left( 2c - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{db}{dy} \right) - p'b \leq 0.$$

Ciò si potrà ottenere disponendo della funzione arbitraria positiva  $p(y)$ . E infatti, per l'ipotesi fatta su  $b(x, y)$ , secondo la quale essa non è mai nulla in  $C$ , la funzione

$$(7) \quad \frac{1}{b} \left( 2c - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial y} \right)$$

sarà ivi finita; detto  $m$  il suo minimo, sarà verificata la (6) da tutte quelle funzioni positive  $p(y)$  per le quali è  $p':p \leq m$ , in particolare dalla  $e^{my}$ . Scelta in tal modo la funzione  $p(y)$ , dalla (5) si trarrà necessariamente  $\frac{\partial u}{\partial x} \equiv 0$ , e quindi, ivi,  $u \equiv 0$ . Il nostro teorema di unicità è dunque dimostrato.

3. Le condizioni sotto le quali abbiamo ottenuto il precedente teorema di unicità, mentre prestano un ufficio importantissimo (Gevrey) nella dimostrazione del teorema d'esistenza per il problema Holmgren-Levi, non sono, com'è evidente, tutte essenziali per il detto teorema di unicità. Così, per concludere l'unicità in  $C$  dell'integrale della (2) che prende su  $s$  valori assegnati, basterebbe, per esempio, supporre che sia  $b \leq 0$  soltanto sul segmento  $AB$  della caratteristica  $y = k$ , e che, pur potendo altrove  $b$  passare dal positivo al negativo, sia sempre in  $C$

$$2c - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial y} \leq 0.$$

Prendendo allora per  $p(y)$  una costante positiva, il primo membro della (5) risulterebbe di nuovo una somma di integrali dello stesso segno.

Come pure il precedente teorema di unicità continuerebbe a valere nel caso in cui sul segmento  $AB$  della caratteristica  $y = k$  fosse sempre  $b \leq 0$  e in  $C$  la funzione (7) risultasse finita, pur potendo  $b$  annullarvisi.

4. Fermiamoci a considerare quest'ultimo caso. Vogliamo mostrare che, assegnato il campo  $C$ , si possono scegliere, con una grandissima arbitrarietà, i coefficienti di  $L(u)$  in guisa che, essendo  $b \leq 0$  su  $AB$  e la (7) finita in  $C$  (continuando dunque a valere il teorema di unicità per il problema Holmgren-Levi), non sempre rimane valido il relativo teorema d'esistenza.

Consideriamo pure un campo  $C$  il cui contorno sia nelle condizioni più particolari sotto le quali è stato dimostrato (Gevrey) l'indicato teorema di esistenza nel caso  $b < 0$ . Il contorno di  $C$  deve essere costituito da due

segmenti AB e CD rispettivamente delle caratteristiche  $y = h, y = k$  ( $h < k$ ) e da due curve  $c_1$  e  $c_2$ , essendo la prima, terminata in A e in C, tutta alla sinistra della seconda, terminata in B e in D, e per le quali si suppone: 1°) che ogni caratteristica  $y = l$  ( $h \leq l \leq k$ ) le incontri rispettivamente in un sol punto; 2°) che ammettono ciascuna tangente (generalmente), che non diviene mai orizzontale, salvo nei punti C e D in cui ciò può accadere; 3°) che i punti A e B sono distinti. Il contorno  $s$  del campo  $C$  risulta dunque costituito dalle curve  $c_1$  e  $c_2$  e dal segmento CD della caratteristica  $y = h$ .

Vogliamo definire i coefficienti di  $L(u)$  in un campo rettangolare  $R$ , limitato dalle rette  $x = x_0, x = x_1, y = y_0, y = y_1$ , contenente nel suo interno il campo  $C$ , e ciò in modo che, pur continuando a valere in  $C$  il teorema di unicità relativo all'integrale della (2) che prende su  $s$  valori assegnati, i valori che ogni integrale della stessa (2) prende nei punti E ed F di  $s$  sulla caratteristica  $y = l$  ( $h \leq l \leq k$ ) sono legati da una relazione.

Diciamo  $\xi_0$  e  $\xi_1$  ( $\xi_0 < \xi_1$ ) rispettivamente le ascisse di E e di F. Siano  $\alpha(x)$  e  $\gamma(x)$  due arbitrarie funzioni della  $x$  definite in  $(x_0, x_1)$ , ivi finite e continue, delle quali la seconda non sia identicamente nulla in  $(\xi_0, \xi_1)$ ; e consideriamo l'equazione differenziale lineare ordinaria del 2° ordine

$$(8) \quad \frac{d^2 v}{dx^2} + \alpha(x) \frac{dv}{dx} + \lambda \gamma(x) v = f(x, l),$$

contenente il parametro  $\lambda$ . Esistono valori  $\lambda_i$  del parametro, a ciascuno dei quali corrisponde una relazione lineare

$$(9) \quad p_{i1} v_1 + p_{i2} v_2 + p_i = 0,$$

la quale lega i valori  $v_1$  e  $v_2$  che ogni integrale della (8) (fattovi  $\lambda = \lambda_i$ ) prende in  $\xi_0$  e in  $\xi_1$ .

Diamo a  $\lambda$  uno  $\lambda_i$  di questi valori. Indi definiamo in  $R$  due funzioni  $a(x, y)$  e  $\lambda_i c(x, y)$ , ivi finite e continue con  $\frac{\partial a}{\partial x}$ , che si riducano rispettivamente alle funzioni  $\alpha(x)$  e  $\lambda_i \gamma(x)$  per  $y = l$ . Sarà assicurato il nostro teorema di unicità per l'equazione

$$(10) \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + a \frac{\partial z}{\partial x} + b \frac{\partial z}{\partial y} + \lambda_i c z = f(x, y),$$

se sceglieremo poi  $b$  in guisa che, essendo  $b(x, k) \leq 0$ , risulti la funzione

$$(7') \quad \frac{1}{b} \left( 2\lambda_i c - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial y} \right)$$

finita e continua in  $R$ . Perchè si verifichi quest'ultima circostanza, basta evidentemente dedurre  $b$  dall'equazione

$$\frac{\partial}{\partial y}(\mu b) = \mu \left( 2\lambda_i c - \frac{\partial a}{\partial x} \right),$$

dove  $\mu$  designa un'arbitraria funzione, sempre positiva in  $R$ . Poniamo

$$(11) \quad b = \frac{1}{\mu} \int_l^y \mu \left( 2\lambda_i c - \frac{\partial a}{\partial x} \right) d\eta;$$

con questo valore di  $b$ , ogni soluzione della (10) soddisfa, per  $y = l$ , alla equazione (8), ai cui coefficienti si riducono quelli della (10).

Occorre ancora ulteriormente disporre di  $c$  e di  $a$  in guisa che per la funzione  $b$  definita dalla (11) si abbia  $b(x, k) \leq 0$ . A tale scopo, lasciando  $a$  affatto arbitraria fra le funzioni che si riducono ad  $\alpha(x)$  per  $y = l$ , scegliamo la funzione  $c(x, y)$ , fra quelle che si riducono a  $\gamma(x)$  per  $y = l$ , in guisa che risulti

$$(12) \quad \int_l^k \mu \left( 2\lambda_i c - \frac{\partial a}{\partial x} \right) d\eta \leq 0,$$

ciò che si potrà conseguire ancora con una grandissima arbitrarietà. Detta infatti  $p(x, y)$  un'arbitraria funzione definita in  $R$ , identicamente nulla per  $y = l$  e sempre positiva per  $y > l$ , poniamo

$$c(x, y) = \gamma(x) + M p(x, y),$$

dove  $M$  designa una costante. La disuguaglianza (12) si traduce nella seguente:

$$2\lambda_i M \int_l^k \mu p d\eta + \int_l^k \mu \left( 2\lambda_i \gamma - \frac{\partial a}{\partial x} \right) d\eta \leq 0,$$

alla quale, poichè  $\int_l^k \mu p d\eta > 0$ , si potrà soddisfare dando ad  $M$  un valore assoluto convenientemente grande e segno contrario a quello di  $\lambda_i$ .

*Scelti nel modo ora detto i coefficienti della (10), questi soddisfano alle condizioni sotto le quali è assicurata, quando esiste, l'unicità in  $C$  dell'integrale che su  $s$  prende valori prescritti, non ostante che tali valori non possano assegnarsi arbitrariamente: quelli nei punti  $E$  ed  $F$  di  $s$  devono soddisfare alla relazione lineare (9) (1).*

(1) Per un'equazione del tipo (2), la natura delle caratteristiche (doppie) si riconnette (E. E. Levi, *Caratteristiche multiple e problema di Cauchy*, Annali di Matematica, tomo XVI della serie 3<sup>a</sup>) alle proprietà del coefficiente  $b(x, y)$ . Se nel campo  $C$  esistono caratteristiche sulle quali  $b = 0$  e caratteristiche sulle quali  $b \geq 0$ , l'equazione ha in  $C$  caratteristiche di due diversi tipi. L'analisi svolta nel testo pone in luce la singolare influenza di questo fatto sopra il problema dei valori al contorno ivi considerato.

5. Di esempi come il precedente è facile, imitando il procedimento ora esposto, trovarne moltissimi altri, specialmente quando si supponga che la parte  $s$  del contorno del campo  $C$  sia chiusa, non avendo allora più da soddisfare alla condizione  $b(x, k) \leq 0$ .

Tralasciando quest'ordine di considerazioni, ritorniamo al teorema di unicità, per il campo  $C$  considerato al num. precedente, relativo agli integrali della (2) che prendono, su  $s$ , valori prescritti.

Si può stabilire un teorema di confronto dell'equazione (3) con la equazione autoaggiunta

$$(13) \quad \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + Av = 0,$$

identico a quello da me dato nella Nota apparsa nell'ultimo fascicolo di questi Rendiconti, togliendo, nel caso  $b(x, k) \leq 0$ , la condizione per l'integrale  $u$  di annullarsi anche sul segmento di caratteristica  $AB$  facente parte del contorno di  $C$ . Si ha, in particolare, il teorema:

*Se è  $b(x, k) \leq 0$ ,  $A \geq c - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} \right)$  in tutto  $C$ , ed ivi esiste un integrale della (13) sempre diverso da zero, un integrale della (3) nullo su  $s$  è identicamente nullo in  $C$ . Ne segue:*

*Se è  $b(x, k) \leq 0$ , e indichiamo con  $M$  il massimo in  $\Gamma$  di*

$$c - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} \right)$$

*o un numero maggiore di questo, in qualunque campo  $C$ , per il quale le curve laterali  $c_1$  e  $c_2$  del contorno staccano sopra ogni caratteristica un segmento minore di  $\frac{\pi}{\sqrt{M}}$ , è unico l'integrale della (2) che su  $s$  prende valori prescritti.*

La condizione  $b(x, k) \leq 0$  può essere soppressa quando la parte  $s$  del contorno di  $C$  è chiusa; ed allora il semplicissimo teorema precedente costituisce, a mio credere, l'unica proposizione che si sia fino ad ora formulata (nel campo non analitico) per l'integrale della più generale equazione lineare alle derivate parziali del 2° ordine, del tipo parabolico, indipendentemente dalla conoscenza di integrali particolari dell'equazione data o di quella aggiunta (cfr. la citata mia Nota).

Questa proposizione, nel caso particolare che per  $M$  si possa assumere un infinitesimo positivo, nel caso cioè che sia, in  $\Gamma$ ,

$$c - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} \right) \leq 0,$$

si deduce subito dalla (5), col farvi  $p' \equiv 0$ ,  $x_0 = x_1$ ; e, del resto, fu già notata dal Dini nella Memoria citata (pag. 63).



Chimica-fisica. — *Sul calore di formazione di composti organici d'addizione*<sup>(1)</sup>. II. *Racemati* (Tartrato dimetilico)<sup>(2)</sup>. Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN<sup>(3)</sup>.

La questione della esistenza di composti racemici tra le sostanze contenenti atomi di carbonio asimmetrici è stata ripresa più volte da vari autori, che tentarono di risolverla applicando — a fianco della diretta ricerca cristallografica — la regola delle fasi, per lo studio degli equilibri che si stabiliscono tra i componenti attivi a fusione ed in soluzione. A parte la discussione sulla applicabilità della regola suddetta (da van't Hoff a Roozeboom e discepoli), ormai pienamente accettata, mi basti qui ricordare i lavori di Kipping e Pope, di G. Bruni, di M. Centnerszwer, di J. H. Adriani e di A. Ladenburg per quanto riguarda il riconoscimento della esistenza dei composti racemici come fase solida, o liquida, e quelli di Raoult, di Pulfrich, di Frankland e Pickard, di Küster, di Marckwald, di Paternò e Manuelli, di Bruni e Padoa, sulla esistenza dei racemi in soluzione. Da tutte le esperienze finora eseguite risulta che il legame racemico, già debole per sè, viene facilmente scisso per l'azione del calore, o per il fatto della soluzione; così che ad una certa temperatura, come ad una certa diluizione, gli isomeri ottici si possono considerare come affatto separati l'uno dall'altro. Ciò posto, risulta chiaramente che se si determina il calore di soluzione del composto racemico e, a parte, quello della miscela meccanica dei due componenti, si ha per differenza il calore di formazione del racemo dai componenti allo stato secco. Infatti: una volta definiti i sistemi reagenti (i due antipodi ottici ed il racemo) ed ammessa l'identità delle due soluzioni (stato finale del sistema) ottenute dalla miscela dei componenti, o dalla loro combinazione racemica, la differenza tra i calori di soluzione della miscela e della combinazione non può imputarsi ad altro che al fatto stesso della combinazione (rispettivamente dissociazione molecolare), di cui tale differenza rappresenta la tonalità termica indipendentemente dalla presenza del solvente e dalla sua natura; indifferente anche se il racemo si scinda in soluzione (e quindi i due componenti, nello sciogliersi contemporaneamente si mantengano separati), o rimanga inalterato (nel qual caso i due componenti, nello sciogliersi insieme, si combinerebbero tra di loro).

Nel nostro caso poi la cosa si presenta ancor più semplice e lo sperimento più facilmente accessibile, in quanto che non occorre aver a disposi-

(<sup>1</sup>) R. Accad. Lincei, vol. XXII, I, pag. 103 (1913).

(<sup>2</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(<sup>3</sup>) Pervenuta all'Accademia il 28 settembre 1913.



zione tutti e due gli antipodi ottici, a cui spetta un identico calore di soluzione, ma basta uno dei due ed il racemico, purchè si tratti di soluzioni diluite, in cui si può ammettere che la combinazione racemica si trovi completamente scissa nei componenti e che qualsiasi altra influenza reciproca di questi sia trascurabile.

Alle combinazioni racemiche può quindi applicarsi lo stesso metodo, che ho già scelto per altri composti (picrati) considerati come composti di addizione; col vantaggio, in questo caso, della maggiore stabilità della combinazione racemica allo stato solido, il che risulta anche dalla soddisfacente costanza dei dati termochimici, che verranno esposti, in confronto a quelli ottenuti dai picrati instabili precedentemente studiati.

Naturalmente, la determinazione, per i casi in cui l'esistenza del racemato è certa, ha valore quantitativo; tuttavia, nei casi dubbî, essa non è sempre sufficiente a stabilire se la tonalità termica, che esprime la trasformazione della miscela meccanica dei componenti nella fase unica, che da essi può risultarne, esprima il fatto chimico della combinazione racemica, o non piuttosto quello che si può considerare come piuttosto fisico della soluzione solida (o liquida). Tutt'al più si sa che generalmente i due fatti sono accompagnati da un fenomeno termico opposto, esoterma essendo la combinazione, endoterma nella maggior parte dei casi la soluzione: il che permetterebbe, fino ad un certo punto, di assegnare alla determinazione anche un valore qualitativo, o, almeno, di considerarla utile ad un orientamento nello studio della sostanza inattiva.

S'intende, poi, che se i due antipodi ottici, o il composto racemico, contengono molecole estranee (di solvente), occorre considerare a parte la tonalità termica che accompagna la loro combinazione, o, se è possibile senza snaturare il composto, eliminarle.

Le ricerche che ora esporrò riguardano alcune sostanze delle quali potei procurarmi entrambe le forme attive, e ciò a scopo di controllo; mentre, come sopra si disse, non è necessario disporre solo di una delle due forme e del composto racemico, nel qual caso si ha il vantaggio di poter ricuperare completamente i prodotti dalle soluzioni.

Furono adunque determinati i calori di soluzione del *tartrato dimetilico* e del racemato, per soluzioni alcooliche molto diluite; nonchè quelli delle *canfore* e delle *canforossime* rispettive (di queste sarà detto in una prossima Nota). Per i tartrati e le canforossime si fecero anche le prove della mescolanza in soluzione diluita, per confermare l'assenza di effetto termico, dovuta alla non combinazione degli antipodi, in presenza di una forte quantità di solvente.

Il tartrato dimetilico dell'acido destrogiro ed il racemato (Kahlbaum) furono sottoposti a ridistillazione e rispettiva ricristallizzazione, fino ad ottenere il grado di purezza ritenuto necessario, mentre il tartrato dell'acido

levogiro fu preparato con ottimo rendimento seguendo le prescrizioni di Fischer e Speier <sup>(1)</sup>. In una parte di queste ricerche ebbi l'aiuto diligente del sig. V. Pellegatti-Ricci, laureando presso questo Istituto.

Come calorimetro adoperammo un apparecchio nuovo di tipo Thomsen (fornitore F. Köhler di Lipsia), il cui recipiente della reazione, in argento dorato, ha la capacità di circa 1/2 litro. Adattammo ad esso un agitatore ad elica in ottone dorato, espressamente costruito, il cui movimento veniva attivato a mano, mediante un cordoncino ed un semplice gioco di carrucole. La sostanza da sciogliere veniva sempre posta in bolla a parete esilissima, soffiata da un ordinario tubo d'assaggio; questa bolla si rompeva al momento voluto mediante un agitatore metallico circolare sussidiario, che accompagna l'apparecchio. Qualora tali bolle siano di vetro sottile, rimangano immerse completamente nel liquido solvente (salvo il collo, che è vuoto) e si lasci il tutto raggiungere una temperatura quasi costante mantenendo una regolare efficace agitazione, non c'è assolutamente pericolo alcuno di errore, e l'equilibrio di temperatura si raggiunge in breve con la richiesta esattezza.

L'agitatore ad elica, molto maneggevole e facilmente regolabile, si mostrò anche molto adatto a portare rapidamente in soluzione delle sostanze, che non sempre si potevano ridurre in polvere fina.

#### TARTRATO DIMETILICO.

*Mescolanza in soluzione alcoolica diluita (temp. amb. 20°.2):*

*l*-tartrato metilico gr. 3.1466 in alcool assol. gr. 175 <sup>(2)</sup>,

*d*-tartrato metilico gr. 3.1490 in alcool assol. gr. 175 <sup>(2)</sup>,

$$t_a = 3^{\circ},178 \quad t_b = 2^{\circ},070 \quad t = 2^{\circ},607 \text{ } ^{(3)};$$

e applicando per il calcolo la:

$$Q = A (t - t_a) + (B + b) (t - t_b),$$

in cui i valori di A e di B rappresentano gli equivalenti termici delle due soluzioni (nel nostro caso: A = B = 89) e *b* l'equivalente del calorimetro con accessori = 10. si ottiene: Q = + 2.34 calorie; valore assai prossimo a 0, che cade entro i limiti di sensibilità del metodo.

<sup>(1)</sup> Ber. d. d. ch. Ges. XXVIII, 3, pag. 3252.

<sup>(2)</sup> Le pesate dei due tartrati non si poterono fare con maggior esattezza identiche, essendo essi molto igroscopici; fu tuttavia accertata l'inattività della soluzione della miscela finale.

<sup>(3)</sup> *t<sub>a</sub>*=temper. della soluzione contenuta nel recipiente alto; *t<sub>b</sub>*=temper. del liquido nel recipiente posto in basso nel vero calorimetro; *t*=temper. finale della miscela, ottenuta per estrapolazione dalle temperature lette dopo avvenuta la mescolanza. Tutte le temperature riferite ad uno stesso termometro.

Questo risultato dimostra ancora che il racemato dimetilico in soluzione alcoolica diluita è praticamente scisso nei suoi due componenti.

*Calore di soluzione molecolare del d-tartrato dimetilico* ( $m = 178$ , temp. amb. 22,4):

*d*-tartrato metilico gr. 6,0310; alcool assol. gr. 364,2,

Equivalente del sistema = 196,0; abbass. term.  $\Delta t = -0^{\circ},934$ ,

Calore di soluzione molecolare =  $-5.392$  cal.

*Calore di soluzione molecolare della miscela meccanica d- e l-tartrato dimetilico* ( $m = 178$ ; temp. amb. 20°,4):

*d*-tartrato metilico gr. 3,0774 } (<sup>1</sup>); alcool assol. gr. 349,0,  
*l*-tartrato metilico gr. 3,1210 }

Equivalente del sistema = 188,3;  $\Delta t = -0^{\circ},998$ .

Calore di soluzione molecolare della miscela =  $-5.396$  cal.

Anche qui la differenza con la precedente determinazione è trascurabile, e dimostra l'assenza di un'azione reciproca tra i due componenti attivi alla diluzione sperimentata.

*Calore di soluzione molecolare del racemato dimetilico* ( $m = 356$ ; temp. amb. 17°,5).

1) Racemato dimetilico gr. 6,0094; alcool assol. gr. 361,8.

Equivalente del sistema = 193,6;  $\Delta t = -1^{\circ},100$ ,

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) =  $-12.613$  cal.

2) (Temp. amb. 17°,7):

Racemato dimetilico gr. 6,0550; alcool ass. gr. 378,7.

Equivalente del sistema = 202,1;  $\Delta t = -1^{\circ},037$ ,

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) =  $-12.320$  cal

3) (Temp. amb. 19°,5):

Racemato dimetilico gr. 6,0040; alcool assol. gr. 351,6.

Equivalente del sistema = 186,05;  $\Delta t = -1^{\circ},100$ .

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) =  $-12.143$  cal.

4) (Temper. amb 21°,0):

Racemato dimetilico gr. 6,0394; alcool assol. gr. 365,3.

Equivalente del sistema = 196,50;  $\Delta t = -1^{\circ},064$ .

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) =  $-12.323$  cal.

Media di 4 determinazioni =  $-12.350$ , da cui, sottraendo il calore di soluzione di 2 molecole di sostanza attiva ( $2 \times 5.394 = 10.788$ ), si ottiene, per il *calore di formazione del racemato* (combinazione delle due molecole attive) il valore di  $+1562$  piccole calorie.

I risultati sono dunque molto chiari e mostrano come ci si possa fare un'idea abbastanza esatta dell'affinità che unisce i componenti in una combinazione racemica.

(<sup>1</sup>) Ved. nota a pagina 330.

Nella stessa guisa dev'esser possibile valutare l'entità di una eventuale reazione tra antipodi ottici costituenti, nelle condizioni ordinarie, sistemi liquidi <sup>(1)</sup>. E ciò sarà oggetto di una prossima ricerca.

Chimica. — *Solubilità allo stato solido tra nitrati, solfati e carbonati ad alta temperatura* <sup>(2)</sup>. Nota di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(3)</sup>.

Le ricerche termiche, che ho compiuto sulle coppie solfato-carbonato per i sali di litio, di sodio e di potassio, hanno mostrato un certo grado di isomorfismo tra solfati e carbonati, tanto che per i sali di sodio e di potassio si giunge ad una completa miscibilità allo stato solido per solidificazione di miscele fuse <sup>(4)</sup>.

In questa Nota sono prese in considerazione le coppie che i detti solfati e carbonati formano con i corrispondenti nitrati i quali pure costituiscono i derivati ossigenati a massimo grado di valenza di un elemento appartenente a diverso gruppo del sistema periodico.

Anche i nitrati con i solfati e i carbonati presentano molte e considerevoli differenze, come fu notato tra i solfati e i carbonati, sia dal punto di vista chimico, sia da quello cristallografico: a queste, però, nelle coppie in questione s'aggiunge la diversa basicità degli acidi da cui i sali provengono.

Anche le ricerche termiche tra nitrati, solfati e carbonati non sono possibili che tra i sali alcalini, per la decomposizione che subiscono i nitrati o i carbonati di altri metalli per riscaldamento.

Pur limitando le ricerche ai sali alcalini, non fu possibile di compiere lo studio completo dei sistemi in questione: i nitrati di litio, di sodio e di potassio fondono bensì inalterati e si mantengono tali anche a temperature alquanto superiori al loro punto di fusione, specialmente se in miscele con altri sali, ma le temperature che per molte miscele si devono raggiungere per avere la fusione completa, sono così elevate da manifestarsi in grado troppo spinto la scomposizione.

Le esperienze con fusione completa della massa furono perciò limitate a quelle miscele per le quali la scomposizione non fu giudicata troppo forte; per altre miscele furono compiute alcune esperienze, mantenendo le miscele stesse a lungo a temperatura elevata senza raggiungere la fusione e la scomposizione, ma così da avere una massa pastosa semifluida e ottenere rapi-

<sup>(1)</sup> Mi pare degna di nota la constatazione occorsa durante queste ricerche, che i due tartrati attivi, i quali danno facilmente il fenomeno della sopraffusione, si lasciano facilmente cristallizzare per aggiunta di un cristallino dell'uno come dell'altro isomero attivo indifferentemente, ed anche per l'aggiunta di un cristallino del racemato.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(3)</sup> Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1913.

<sup>(4)</sup> Questi Rendiconti, XXI, 2° sem., pag. 65.



damente l'equilibrio: la massa venne poi raffreddata e venne seguito il raffreddamento nel proseguire della solidificazione. Se i due sali formassero soluzioni solide o composti, è da presupporre che per le temperature raggiunte e per la fluidità della massa, le une e gli altri dovrebbero formarsi in un tempo abbastanza breve, soprattutto nel caso di formazione di composti, distruggendosi una quantità corrispondente di miscela eutettica: nel raffreddamento successivo della massa, l'arresto eutettico dovrebbe mancare o avere quella durata che gli spetta per la quantità d'eutettico presente. Se, come avviene per i sistemi studiati, l'eutettico esiste e la sua durata è lunga e normale a quella che si osserva per sistemi con semplice formazione d'eutettico, si può escludere con verosimiglianza la formazione di composti ed anche la miscibilità per lo meno in rapporti larghi.

Delle temperature di solidificazione e di trasformazione dei solfati e dei carbonati ho detto nella Nota precedente: queste temperature per i nitrati risultarono:

|                 |                               |                |             |
|-----------------|-------------------------------|----------------|-------------|
| $\text{LiNO}_3$ | solidificazione a $255^\circ$ | trasformazione | —           |
| $\text{NaNO}_3$ | " $310^\circ$                 | "              | —           |
| $\text{KNO}_3$  | " $336^\circ$                 | "              | $124^\circ$ |

# NITRATI-SOLFATI.

## 1. Sali di litio.

| °/o<br>in peso<br>$\text{Li}_2\text{SO}_4$ | °/o molec.<br>$\text{Li}_2\text{SO}_4$ | Inizio<br>cristallizz. | Arresto eutettico |                      |
|--------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------|-------------------|----------------------|
|                                            |                                        |                        | Temper.           | Durata<br>per 15 gr. |
| 0                                          | 0                                      | $255^\circ$            | —                 | —                    |
| 2                                          | 1.26                                   | —                      | $252^\circ$       | 900''                |
| 5                                          | 3.20                                   | 316                    | 252               | 850                  |
| 10                                         | 6.50                                   | 394                    | 252               | 810                  |
| 15                                         | 9.96                                   | 432                    | 252               | 760                  |
| 20                                         | 13.56                                  | 472                    | 252               | 740                  |
| 30                                         | 21.18                                  | 556                    | 252               | 0                    |
| 40                                         | 29.50                                  | — (*)                  | 252               | 610                  |
| 75                                         | 65.30                                  | — (**)                 | 250               | 300                  |
| 100                                        | 100                                    | 860 (***)              | —                 | —                    |

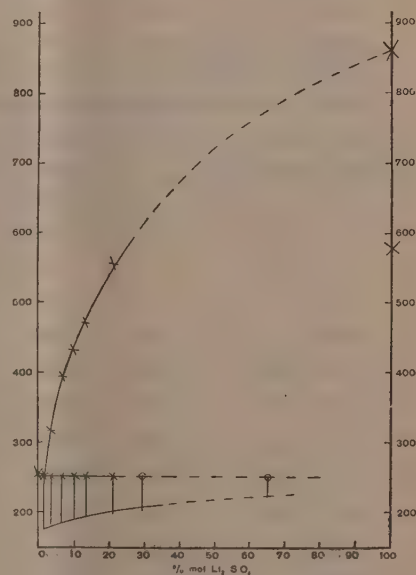


FIG. 1. —  $\text{LiNO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$

(\*) Scaldato a  $560^\circ$ .    (\*\*) Scaldato a  $650^\circ$ .    (\*\*\*) Trasformazione a  $578^\circ$ .



## 2. Sali di sodio.

| %<br>in peso<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | % molec.<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Inizio<br>cristallizz. | Arresto eutettico |                      |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|-------------------|----------------------|
|                                                 |                                             |                        | Temper.           | Durata<br>per 15 gr. |
| 0                                               | 0                                           | 310°                   | —                 | —                    |
| 5                                               | 3.04                                        | ?                      | 300°              | 300''                |
| 10                                              | 6.23                                        | 320                    | 300               | 320                  |
| 15                                              | 9.55                                        | 376                    | 300               | 300                  |
| 20                                              | 13.02                                       | 420                    | 300               | 280                  |
| 25                                              | 16.63                                       | 480                    | 300               | 270                  |
| 30                                              | 20.42                                       | 534                    | 298               | 240                  |
| 35                                              | 24.37                                       | 558                    | 298               | 220                  |
| 40                                              | 28.52                                       | 608                    | 296               | 200                  |
| 50                                              | 37.44                                       | — (*)                  | 298               | 170                  |
| 60                                              | 47.30                                       | — (*)                  | 298               | 140                  |
| 80                                              | 70.54                                       | — (**)                 | 280               | 60                   |
| 100                                             | 100                                         | 892 (***)              | —                 | —                    |

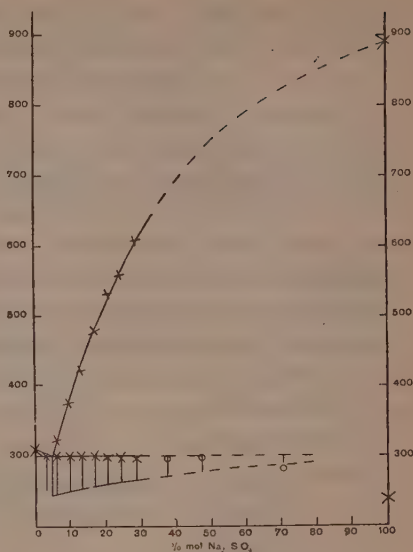


FIG. 2. — NaNO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(\*) Scaldato a 600°. (\*\*) Scaldato a 660° (\*\*\*) Trasformazione a 238°.

## 3. Sali di potassio.

| %<br>in peso<br>K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | % molec.<br>K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Inizio<br>cristallizz. | Arresto eutettico |                      | Temper.<br>trasform. |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
|                                                |                                            |                        | Temper.           | Durata<br>per 15 gr. |                      |
| 0                                              | 0                                          | 336°                   | —                 | —                    | 124°                 |
| 2                                              | 1.17                                       | 334                    | ?                 | ?                    | 124                  |
| 5                                              | 2.96                                       | —                      | 332°              | 320''                | 124                  |
| 7.5                                            | 4.49                                       | 382                    | 332               | 280                  | 122                  |
| 10                                             | 6.06                                       | 448                    | 332               | 280                  | 122                  |
| 15                                             | 9.29                                       | 544                    | 332               | 250                  | 120                  |
| 20                                             | 12.67                                      | 594                    | 330               | 220                  | 120                  |
| 30                                             | 19.92                                      | 666                    | 330               | 180                  | 116                  |
| 50                                             | 36.72                                      | — (*)                  | 328               | 130                  | 112                  |
| 65                                             | 51.87                                      | — (**)                 | 326               | 100                  | —                    |
| 100                                            | 100                                        | 1066 (***)             | 322               | —                    | —                    |

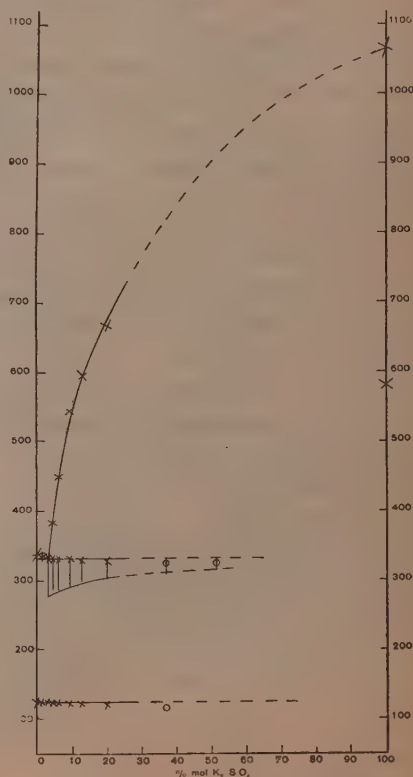


FIG. 3. — KNO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(\*) Scaldato a 700°. (\*\*) Scaldato a 720°. (\*\*\*) Trasformazione a 583°.

In tutte le tre coppie di sali le temperature di solidificazione del nitrato per aggiunta del solfato corrispondente sono lievissimamente abbassate a una temperatura eutettica. Il ramo di curva di cristallizzazione del nitrato che ne risulta è assai breve, e la temperatura di solidificazione e la concentrazione dell'eutettico sono molto prossime a quelle del nitrato puro. L'altro ramo di curva dall'eutettico sale rapido e sembra giungere direttamente alla temperatura di solidificazione del solfato.

Anche per le miscele che non furono fuse ma riscaldate a lungo intorno alle temperature indicate, l'arresto eutettico fu osservato alla stessa temperatura, con lunga durata; è presumibile che detto arresto esista anche per contenuti maggiori in solfato, forse fino al solfato stesso.

Il complesso dei fenomeni osservati e l'andamento generale dei sistemi credo possano far escludere per tutte le tre coppie di sali la formazione di composti fra nitrati e solfati. La solubilità tra i due sali è certo pressochè nulla per quanto riguarda la solubilità del solfato nel nitrato, come risulta in tutti i tre casi dalla composizione dell'eutettico: la temperatura di trasformazione del nitrato potassico che si mantiene costante nelle miscele, ne è di conferma per i sali potassici. Dalla durata degli arresti eutettici si può presumere che anche la solubilità del nitrato nel solfato non sia molto grande.

Nelle miscele studiate non si ebbe alcun cenno sulla trasformazione dei solfati nelle miscele; specialmente per quelle tra sali sodici era da aspettarsi che la trasformazione fosse visibile; infatti la temperatura di trasformazione del solfato è inferiore alla temperatura di solidificazione dell'eutettico: ma anche per questi sali la trasformazione del solfato non fu visibile nelle miscele, nemmeno a 70 % mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Probabilmente l'effetto termico che accompagna la trasformazione non è visibile nelle concentrazioni raggiunte.

Alcune miscele furono seguite nel raffreddamento fino a 100°, senza però notare alcuna ulteriore variazione termica.

NITRATI-CARBONATI

1. Sali di litio.

| %<br>in peso<br>$\text{Li}_2\text{CO}_3$ | % molec.<br>$\text{Li}_2\text{CO}_3$ | Inizio<br>cristallizz. | Arresto eutettico |                      |
|------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------|----------------------|
|                                          |                                      |                        | Temper.           | Durata<br>per 15 gr. |
| 0                                        | 0                                    | 255°                   | —                 | —                    |
| 2                                        | 1.86                                 | ?                      | 250°              | 800"                 |
| 5                                        | 4.68                                 | 420                    | 250               | 800                  |
| 10                                       | 9.38                                 | 502                    | 248               | 750                  |
| 15                                       | 14.12                                | 542                    | 245               | 680                  |
| 20                                       | 18.90                                | 582                    | 245               | 540                  |
| 30                                       | 28.55                                | 614                    | 236               | 420                  |
| 50                                       | 48.25                                | — (*)                  | 240               | 300                  |
| 75                                       | 73.67                                | — (**)                 | 230               | 180                  |
| 100                                      | 100                                  | 732                    | —                 | —                    |

(\*) Scaldata a 620°. (\*\*) Scaldata a 650°.

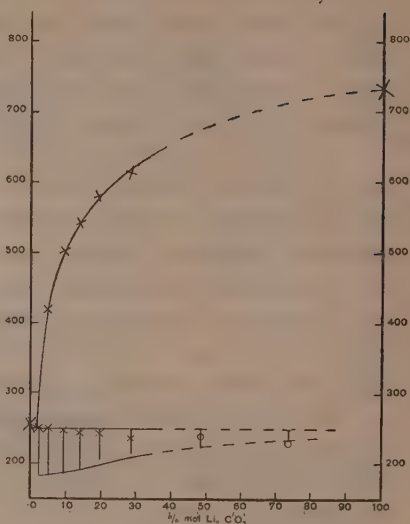


FIG. 4. —  $\text{LiNO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$

2. Sali di sodio.

| %<br>in peso<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ | % molec.<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ | Inizio<br>cristallizz. | Arresto eutettico |                      |
|------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------|----------------------|
|                                          |                                      |                        | Temper.           | Durata<br>per 15 gr. |
| 0                                        | 0                                    | 310°                   | —                 | —                    |
| 3                                        | 2.42                                 | —                      | 304°              | 500"                 |
| 5                                        | 4.05                                 | 328                    | 304               | 480                  |
| 7.5                                      | 6.10                                 | 404                    | 304               | 440                  |
| 10                                       | 8.18                                 | 446                    | 304               | 420                  |
| 15                                       | 12.40                                | 494                    | 304               | 380                  |
| 20                                       | 16.70                                | 548                    | 302               | 340                  |
| 25                                       | 21.08                                | 602                    | 300               | 320                  |
| 35                                       | 30.16                                | 658                    | 290               | 260                  |
| 50                                       | 44.51                                | — (*)                  | 286               | 190                  |
| 75                                       | 70.63                                | — (**)                 | 278               | 110                  |
| 100                                      | 100                                  | 854 (***)              | —                 | —                    |

(\*) Scaldata a 640°. (\*\*) Scaldata a 680°. (\*\*\*) Trasformazione a 430°.

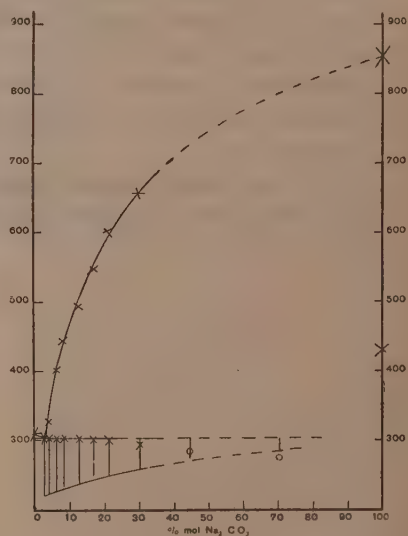


FIG. 5. —  $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$

### 3. Sali di potassio.

| °/o<br>in peso<br>$K_2CO_3$ | °/o molec.<br>$K_2CO_3$ | Inizio<br>cristallizz. | Arresto eutettico |                      | Temper.<br>trasform. |
|-----------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
|                             |                         |                        | Temper.           | Durata<br>per 15 gr. |                      |
| 0                           | 0                       | 336°                   | —                 | —                    | 124°                 |
| 5                           | 3.70                    | —                      | 326°              | 300"                 | 124                  |
| 10                          | 7.52                    | 392                    | 326               | 280                  | 122                  |
| 15                          | 11.43                   | 454                    | 326               | 220                  | 122                  |
| 20                          | 15.46                   | 496                    | 325               | 180                  | 122                  |
| 25                          | 19.60                   | 552                    | 325               | 150                  | 122                  |
| 35                          | 28.26                   | 622                    | 320               | 140                  | 120                  |
| 40                          | 32.79                   | 655                    | 316               | 120                  | 120                  |
| 50                          | 42.25                   | 700                    | 312               | 100                  | 116                  |
| 75                          | 68.70                   | — (*)                  | 306               | 70                   | (?)                  |
| 100                         | 100                     | 896(**)                | —                 | —                    | —                    |

(\*) Scaldata a 720°. (\*\*) Trasformazione a 405°.

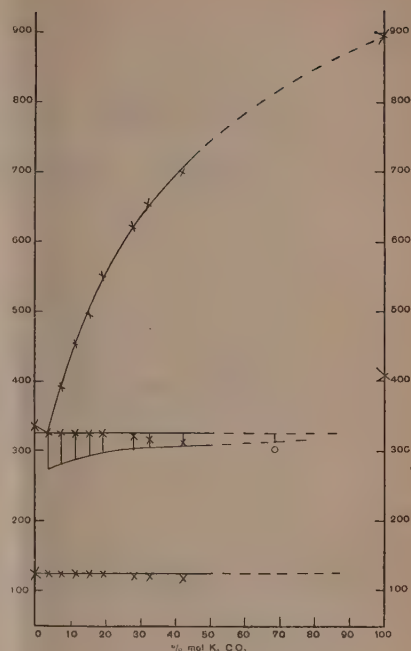


FIG. 6. —  $KNO_3 - K_2CO_3$

Le forti analogie tra le coppie nitrati-carbonati e le coppie nitrati-solfati ci dispensano da ogni osservazione su questi sistemi. Per essi infatti si possono ripetere le osservazioni che riguardano i precedenti sistemi, sia sulla composizione e sulla estensione dell'eutettico e solubilità allo stato solido tra i due sali, sia sull'esistenza e formazione di composti in fuso e in solido. Anche la trasformazione dei carbonati di sodio e di potassio non è visibile nelle miscele.

### CONCLUSIONI.

A differenza di ciò che si osserva tra solfati e carbonati, la solubilità allo stato solido tra questi sali e i corrispondenti nitrati è nulla o assai piccola, tanto per i sali di litio, quanto per quelli di sodio e di potassio. I nitrati cristallizzano con i carbonati e con i solfati in semplici eutettici costituiti quasi esclusivamente del solo nitrato, ad una temperatura di soli 3°-10° inferiore a quella di solidificazione del nitrato.

Come tra i solfati e i carbonati, così tra i nitrati e i solfati e tra i nitrati e i carbonati non fu trovata formazione di composti nè alla solidificazione, nè a temperature inferiori.

E. M.





# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia durante le ferie del 1913.*

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo).

~~~~~

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXVI del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER⁽¹⁾.

Autossidazioni V.

In questa Nota trattiamo del contegno di alcuni chetoni e ciclochetoni alla luce in presenza di ossigeno, che si dimostrarono tutti autossidabili. Furono esaminati: l'acetone, il cicloesانونe ed i tre metilcicloesانونi, ed in fine il metileptenone. L'ossigeno attacca la molecola in modo corrispondente all'idrolisi, che, fatta eccezione per il metileptenone, il quale non si idrolizza alla luce⁽²⁾, e per l'acetone, accompagna il processo di autossidazione.

Acetone. — Già a proposito dell'idrolisi avevamo notato che l'acetone è autossidabile alla luce. Le presenti esperienze lo confermano in modo definitivo.

In 3 matracci della capacità di 2 litri, pieni d'ossigeno, vennero esposti in ciascuno 5 gr. d'acetone in 15 d'acqua, dal 1° giugno all'8 novembre. Il liquido non si colora, e, aprendo i matracci, c'è una aspirazione assai lieve. Il contenuto dei medesimi aveva reazione acida e venne saturato per ebollizione con carbonato calcico. Distillando, per concentrare la soluzione, si notò l'odore marcato di *aldeide formica* nel distillato, che venne riconosciuta colle reazioni di Rimini.

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia l'8 ottobre 1913.

⁽²⁾ Ved. Nota XVI; questi Rendiconti, vol. XIX, 1°, pag. 539 (1910).

Il residuo (0,9 gr. di sale calcico) venne trasformato in sale argentario, che per ebollizione anneriva. Vennero separate due successive frazioni, che dettero i numeri del sale argentario dell'*acido acetico*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_2 H_2 O_2 Ag$
Ag	64,27 64,25	64,66

Cicloesanone. — Come s'è accennato più sopra, il cicloesanone insieme con l'autossidazione, subisce l'idrolisi⁽¹⁾, per cui si ottennero principalmente gli *acidi adipico e capronico*.

In 5 bottiglie da 5 litri, piene d'ossigeno, furono esposti in ciascuna 15 gr. di cicloesanone in 100 d'acqua, dal 26 marzo al 2 ottobre. Il liquido contiene delle gocce oleose gialle; forte aspirazione; il prodotto ha reazione acida assai marcata. Esso venne reso neutro con carbonato sodico, ed estratto con etere. La parte neutra (46,8 gr.) ha odore rancido e dà la reazione di Angeli.

Il liquido alcalino, acidificato con acido solforico ed estratto nuovamente con etere, dette un residuo, che in parte si solidificò. Per separare i due acidi in esso contenuti, venne distillato con vapore acqueo.

La parte volatile era costituita dall'*acido capronico* normale. Separato convenientemente dall'acqua, passò in gran parte tra 204° e 206°. Il punto d'ebollizione dato dal Lieben è 205°⁽²⁾. Se ne analizzò il sale argentario.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_6 H_{11} O_2 Ag$
Ag	48,28	48,48

Il residuo della distillazione, colorato in bruno, venne bollito con nero animale e portato a cristallizzazione. Si separò l'*acido adipico*, che, purificato dell'acqua, fondeva a 152-153°. Mannich dà il punto di fusione a 149°,5⁽³⁾.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_6 H_{10} O_4$
C	49,14	49,31
H	6,91	6,85

Dalle acque madri, che per concentrazione danno uno sciroppo bruno, si ebbe, per trattamento con acido nitrico, dell'altro prodotto. Da 15 gr. di cicloesanone se ne ebbero 4 d'acido adipico puro.

I tre metilcicloesanoni, provenienti dalla fabbrica di Poulenc Frères di Parigi, vennero purificati per mezzo del bisolfito e rettificati accuratamente.

(1) Ved. Nota XI. Questi Rendiconti, vol. XVII, 1°, pag. 180 (1908).

(2) L. Annalen, vol. 170, pag. 92.

(3) Berichte, vol. 39, pag. 1594.

Il trattamento fu per tutti analogo, e però la descrizione potrà essere abbreviata.

L'esposizione venne fatta sempre in bottiglie da 5 litri piene d'ossigeno, contenenti ciascuna 15 gr. del ciclochetone e 100 d'acqua, dall'aprile al novembre. Aprendo il tubetto innestato nel turacciolo delle bottiglie, si notò sempre una forte aspirazione. L'elaborazione del prodotto venne fatta in modo analogo a quella già descritta per il cicloesanone.

o-Metilcicloesanone. — Per saturare il liquido acido di una delle bottiglie (15 gr.), si adoperarono 92 cc. di soluzione normale di carbonato sodico. L'estratto etero del liquido alcalino (28,5 gr. da 75 del chetone) dava lievemente la reazione di Angeli. Dalla soluzione alcalina si ebbero per acidificazione ed estrazione con etere, 45 gr. di materie acide.

La parte volatile col vapore acqueo, rettificata, non aveva un punto di ebollizione costante: le prime frazioni contenevano *acido formico*; la parte principale venne raccolta fra 220° e 224°, il resto sino a 228°. Il prodotto, che doveva contenere segnatamente l'*acido enantico*, non era stabile al permanganato. Però venne trattato, in conveniente diluizione alcalina, a 0°, con una soluzione di permanganato al 2 %, fino a che quest'ultimo non più era ridotto. Dopo avere separati gli ossidi manganici, si ebbe, per distillazione con vapore acqueo, dal liquido acidificato con acido solforico, l'*acido enantico* puro, che bolliva a 222-223°, e di cui venne analizzato il sale argentario.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_{13}O_2Ag$
Ag	45,73	45,57

Bollendo poi il liquido acido con bicromato potassico, si poté ottenere una sostanza solida, che, purificata dall'acqua, fondeva a 152-153° e si dimostrò essere l'*acido adipico*, anche per la composizione del suo sale argentario.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8O_4Ag_2$
Ag	59,94	60,00

Questo acido potrebbe forse provenire dal prodotto di ossidazione dell'*o*-metilcicloesanone, l'acido acetilvalerianico, di cui diremo ora, che è realmente un po' volatile col vapore acqueo, e potrebbe essere passato insieme coll'acido enantico. La presenza di questo acido chetonico, non sta, peraltro, in relazione con la riduzione del permanganato del prodotto greggio; essa sarà dovuta forse all'acido non saturo corrispondente all'aldeide⁽¹⁾, che si forma per idrolisi.

(1) Nella nostra Nota XI abbiamo dimostrato che dall'*o*-metilcicloesanone si forma per idrolisi, oltre all'acido enantico, l'aldeide eptenilica, da cui l'acido eptenilico; questo, però, dà per ossidazione l'acido glutarico, che noi non abbiamo ottenuto, forse perchè presente in troppo piccola quantità.

La parte rimasta indietro nella primitiva distillazione col vapore acqueo, un liquido brunastro, venne purificata col nero animale e portata a secco (27 gr.). Stando nel vuoto sull'acido solforico, nella massa siropoosa si formarono dei cristalli, che, purificati dall'acqua, fondevano a 151°. Essi erano *acido adipico*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_{10}O_4$
C	49,56	49,31
H	6,87	6,85

Lo sciroppo, da cui furono separati i cristalli d'acido adipico, fu sottoposto alla distillazione a 22 mm. La parte principale, che passò fra 177° e 187°, costituisce un liquido vischioso; le ultime porzioni, che si solidificarono, erano formate ancora da acido adipico. Il prodotto contenuto nella frazione principale era, come abbiamo già accennato, l'*acido acetilvalerianico*, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$, descritto da O. Wallach ⁽¹⁾. Per purificarlo lo abbiamo trasformato nel suo sale argentario.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_{11}O_3Ag$
C	33,53	33,46
H	4,63	4,38
Ag	42,72	43,02

Da questo abbiamo ottenuto l'acido, che fondeva a 31-33° ⁽²⁾. Abbiamo preparato poi il relativo *semicarbazone*; purificato dall'etere acetico, dette cristalli bianchi, che fondevano a 147°. O. Wallach dà il punto di fusione a 144-146°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{15}O_3N_3$
C	47,92	47,70
H	7,95	7,51

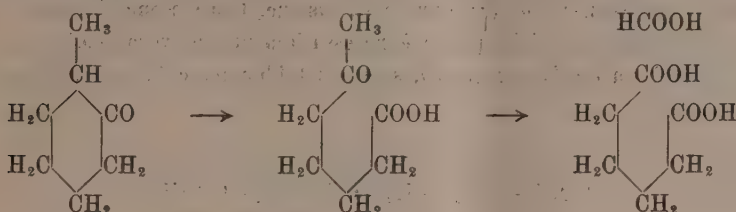
Analogamente a quanto fa il mentone nell'autossidazione ⁽³⁾, l'o-metilci cloesanone si ossida spontaneamente alla luce, dando il corrispondente acido

⁽¹⁾ L. Annalen, vol. 329, pag. 377.

⁽²⁾ O. Wallach (loc. cit.) ebbe una volta quest'acido allo stato solido, fondente intorno ai 50°: un'altra volta non riuscì a farlo cristallizzare.

⁽³⁾ Ved. la nostra Nota XIV. Questi Rendiconti, vol. XVIII, 1°, pag. 319 (1909).

chetonico; quest'ultimo, per altro, si ossida anteriormente per dare gli acidi adipico e formico:



È possibile che insieme coll'acido chetonico, si formi anche il corrispondente ossiacido, che noi peraltro non abbiamo cercato di separare.

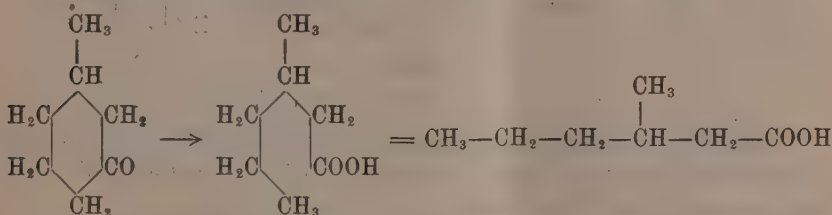
m-Metilcicloesanonone. — Gli acidi prodottisi per autossidazione, alla luce, da 15 gr. del ciclochetone, richiesero 80 cc. di carbonato sodico normale. La parte neutra (inalterata) proveniente da 75 gr. del chetone fu di 50 gr.; esso viene dunque intaccato meno abbondantemente dell'ortometilcicloesanonone. La quantità di acidi greggi ottenuta da tutto il chetone esposto, 105 gr., fu di 39 gr.

La parte volatile, col vapore acqueo, passò quasi integralmente a 215°-216°. Come risultò anche dall'analisi del suo sale argentario, si tratta di un acido *epitilico*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Ag}$
Ag	45,50	45,57

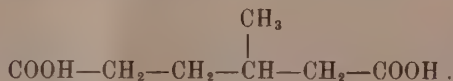
E precisamente di quello che si forma per idrolisi dell'*m*-metilcicloesanonone, da noi già descritto nel 1908 ⁽¹⁾. La sua costituzione rimase allora incerta: ma siccome tanto per idrolisi quanto per autossidazione l'anello dei cicloesanononi si apre al medesimo punto, che è inoltre lo stesso tanto per il meta- quanto per il parametilcicloesanonone, così la struttura di questo acido resta fissata, ed è la seguente:



Il residuo della distillazione con vapore acqueo, un liquido bruno, venne portato a secco a bagno-maria e nel vuoto; pesava 25 gr. Dopo qualche tempo, cominciarono a separarsi dei cristalli (4,6 gr.), che furono purificati

(1) Ved. la nostra già citata Nota XI, a pag. 185.

dall'acqua. Fondevano a 97°, e si mostrarono identici a l'acido dicarbonico ottenuto dal p-metilcicloesano, che fondeva pure a 97°: i due prodotti mescolati mantennero lo stesso punto di fusione. Ora siccome l'apertura dell'anello nel suddetto ciclochetone è necessariamente univoca, così a questo acido, che è un *acido pimelinico*, spetta indubbiamente la seguente formola di costituzione:

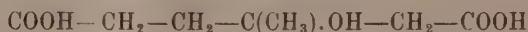


Analisi:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$
C	52,29	52,50
H	7,59	7,50

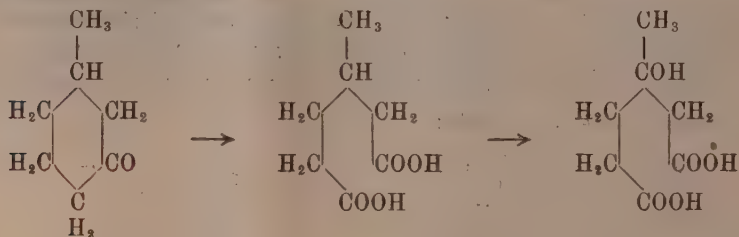
Gli autori danno per quell'acido vari punti di fusione. Si avvicina più al nostro quello indicato dal Wagner: 94°,5 (¹).

Lo scioppo da cui s'era separato l'acido or descritto (19 gr.), conteneva, oltre a questo, senza dubbio l'*ossiacido*



o, per meglio dire, il *lattone* corrispondente, già descritto da Fr. W. Semmler (²) e da lui ottenuto per ossidazione dell'acido dicarbonico con permanganato. Per altro, per quanto ci fossimo industriati, non siamo riusciti ad isolare in modo soddisfacente il suddetto lattone.

L'autossidazione dell'*m*-metilcicloesano può essere quindi rappresentata dai seguenti schemi:



Nell'idrolisi di questo ciclochetone, come s'è detto allora, non si osserva la scissione aldeidica, ed anche la formazione dell'acido eptilico è più scarsa che non con gli altri due isomeri.

p-Metilcicloesano. — Da 90 gr. di questo, si ebbero 43 gr. di prodotto neutro, che, oltre al ciclochetone inalterato, conteneva piccole tracce

(¹) Beilstein, Supplemento, vol. I, pag. 301.

(²) Berichte, vol. 25, pag. 3516 (1892).

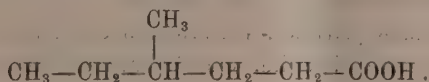
del composto aldeidico, rivelabile colla reazione di Angeli. Per saturare la parte acida si adoperarono 650 cc. di carbonato sodico normale; il miscuglio degli acidi greggi, proveniente dai 90 gr., pesava 35 gr. Questo era formato, come negli altri casi, da un acido grasso volatile, dovuto all'idrolisi, e dallo stesso acido dicarbonico, che si ebbe dall'ossidazione dell'*m*-metilcicloesانونه.

Il primo (6 gr.) passò prevalentemente a 217°-219° e si rivelò identico all'*acido eptilico*, da noi già descritto nel 1908 ⁽¹⁾. La sua composizione venne confermata dall'analisi del sale argentario.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_{13}O_2Ag$
Ag	45,66	45,57

La sua costituzione è la seguente:



Il residuo della distillazione con vapore acqueo, dette anche qui uno sciroppo da cui venne separato l'*acido pimelinico* già descritto, dal punto di fusione 97°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,51	52,50
H	7,59	7,50

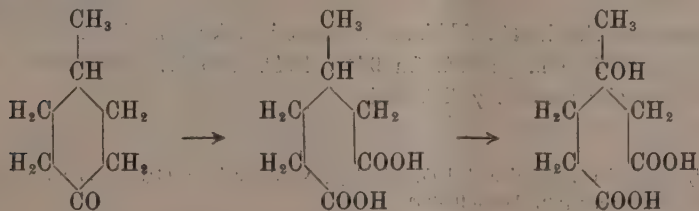
Ne abbiamo analizzato anche il sale argentario.

	Trovato	Calcolato per $C_7H_{10}O_4Ag_2$
Ag	57,52	57,55

Come era da attendersi, l'acido ottenuto nell'autossidazione, non aveva potere rotatorio, cioè era il composto racemico.

Anche qui, la parte sciropposa conteneva il lattone corrispondente all'ossiacido relativo, che noi non siamo riusciti ad isolare. La sua presenza, peraltro, può considerarsi come accertata.

L'autossidazione del *p*-metilcicloesانونه può essere rappresentata nel seguente modo:



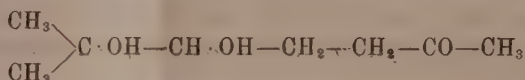
⁽¹⁾ Ved. la nostra Nota XI, a pag. 185.

Il rendimento in prodotti di idrolisi e di ossidazione sta in mezzo fra quelli ottenuti dagli altri due isomeri.

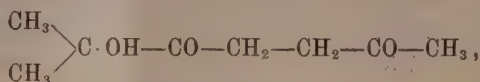
Metileptenone. — Ne esponemmo in tutto 54 gr., in 9 matracci di 2 1/2 litri pieni di ossigeno contenenti ciascuno 6 gr. del chetone e 75 d'acqua, dal maggio al novembre. Aprendo i matracci si notò una forte aspirazione, l'ossigeno era stato del tutto assorbito e v'era in sua vece dell'anidride carbonica. Il contenuto, un liquido giallo, aveva reazione fortemente acida, l'odore del metileptenone era scomparso; per neutralizzare il liquido vennero impiegati 360 cc. di carbonato sodico normale.

Riscaldando il liquido a bagno-maria, passa *acetone*, che fu riconosciuto anche per mezzo del composto con la p-bromofenilidrazina. Si ebbero dall'etere petrolico pagliette senza colore che fondevano a 93-94° (1). Tutta la soluzione alcalina venne poi concentrata a pressione ridotta e portata a circa 150 cc.; per raffreddamento si separò un olio vischioso, che aumentò per salatura con carbonato potassico. Estratto con etere, se ne ebbero 29,3 gr.

Questo olio, come si vedrà, era formato segnatamente dal chetone-glicole,

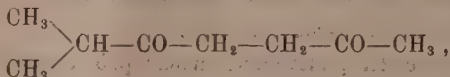


ed in parte, forse, anche dall'ossidichetone,



che si ottengono ossidando il metileptenone rispettivamente con permanganato e con acido cromico.

Il nostro prodotto dava la reazione pirrolica dei paradichetoni, ma anche dopo averlo distillato a pressione ridotta, non ci fu possibile di ottenere da esso derivati cristallini. Per ciò, ritenendo che in esso prevalesse il primo dei due suaccennati composti, abbiamo pensato di trasformarlo nel dichetone:



per ebollizione con acido solforico diluito, seguendo le norme indicate in proposito dal Harries (2). Abbiamo ottenuto in questo modo un liquido mobile, che, a 17 mm., passava fra 94° e 104°. Esso dava assai intensamente la reazione pirrolica dei γ-dichetoni.

(1) Neufeld (L. Annalen 248,95) dà il punto di fusione 93°; Tiemann e Semmler (Berichte 28, pag. 2129) danno 94-95°.

(2) Berichte, vol. 35, pag. 1183.

Per stabilirne l'identità, ne abbiamo preparato i derivati con la semicarbazide e l'idrossilamina e li abbiamo confrontati con gli stessi composti, ottenuti, secondo Harries, dal prodotto di ossidazione del metileptenone col permanganato.

Il *semicarbazone*, cristallizzato dall'alcool, fondeva a 201°, tanto se proveniente dal nostro prodotto, quanto se preparato secondo Harries, da quello ottenuto ossidando il metileptenone. Questo autore dà il punto di fusione 197-198°; O. Wallach ⁽¹⁾ trovò, come noi, 201-202°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{15}N_3O$
N	24,00	23,24

La *diossima*, purificata dall'acqua, fondeva a 137°; ed anche qui i due prodotti, di diversa provenienza, avevano lo stesso punto di fusione. Harries dà 132°; Wallach 137°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{10}O_2N_2$
N	16,60	16,40

La soluzione alcalina, liberata dai chetoni ora descritti, venne, in piccola parte, distillata con acido solforico; il liquido acido raccolto, venne bollito con carbonato calcico. Si fece una precipitazione frazionata con nitrato argentario: ma tutte le frazioni, che annerivano nel cristallizzarle a caldo, per la presenza d'*acido formico*, dettero i numeri del sale argentario dell'*acido acetico*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$
C	14,35	14,37
H	1,81	1,79
Ag	64,10 64,37 64,06	64,66

Tutto il resto del liquido alcalino suaccennato venne quindi acidificato con acido solforico ed esaurito con etere. L'estratto colorato fortemente in bruno, rimase per qualche tempo in un essiccatore sulla soda caustica, perchè si eliminasse tutto l'acido acetico che conteneva in abbondanza. Il residuo, uno sciroppo brunastro, venne ripreso a freddo con acqua, che lasciò indisciolta una parte resinosa. La soluzione doveva contenere l'*acido levulinico*; ma dava ancora, con la fenilidrazina, un precipitato oleoso. Venne però portata a secco, e lo sciroppo risultante distillato due volte successivamente a pressione ridotta. Si ebbe infine un olio, che, a 13 mm., passò a 144-146°. Da questo si ottenne con la fenilidrazina un precipitato cristallino, che, purificato dell'acqua, si presentò in fogliette lievemente colorate in giallo, che

(¹) L. Annalen, vol. 362, pag. 264.

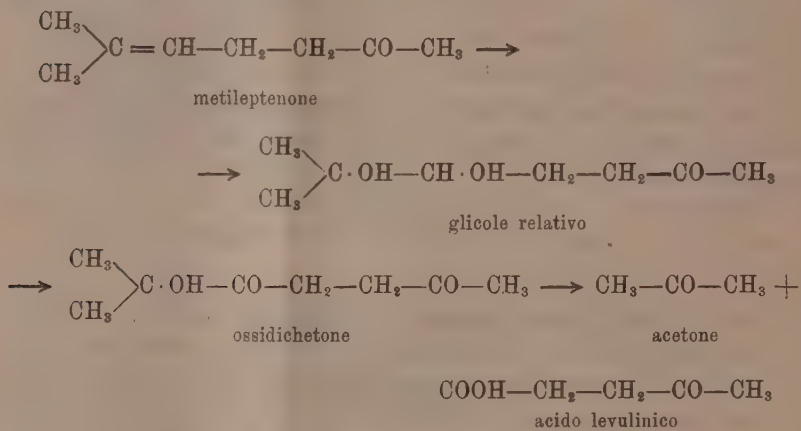
fondevano a 108°; secondo E. Fischer ⁽¹⁾, è questo il punto di fusione del *fenilidrazone levulinico*.

Analisi:

	Trovato
N	13,95

Calcolato per C ₁₁ H ₁₄ O ₃ N ₂
13,59

L'autossidazione del metileptenone alla luce procede dunque principalmente nel seguente modo:



È probabile che gli acidi acetico e formico, e forse pure l'anidride carbonica, provengano da una parziale ossidazione dell'acetone. L'acido levulinico non dovrebbe essere stato ulteriormente intaccato, non avendo noi potuto riscontrare la presenza dell'acido propionico, a meno che non fosse avvenuta una ossidazione più profonda, ciò che non è da escludersi.

Durante questa ricerca, che per diverse circostanze venne eseguita ad intervalli, ci siamo giovati successivamente dell'aiuto dei dottori Ugo Pestalozza, Fedro Pirami e G. B. Bernardis, ai quali esprimiamo i nostri ringraziamenti.

⁽¹⁾ L. Annalen, vol. 236, pag. 146.

Fisica matematica. — *Su alcune questioni relative alle trasformazioni di Lorentz in elettrodinamica.* Nota I del Corrispondente R. MARCOLONGO ⁽¹⁾.

Nello studio delle trasformazioni di Lorentz e delle equazioni della elettrodinamica, è di notevole importanza la ricerca delle leggi con cui si trasformano alcuni enti fisici; per esempio, la forza e la eccitazione elettrica e magnetica, la forza elettromagnetica di Lorentz, la forza elettrica e magnetica di riposo di Minkowski ⁽²⁾.

Alla risoluzione di queste e di altre questioni, coi metodi delle omografie vettoriali ⁽³⁾, è dedicato il lavoro che ho l'onore di presentare alla Accademia. Dopo aver riassunto e completato le formule relative alle trasformazioni di Lorentz ⁽⁴⁾, espongo in questa prima Nota le proprietà di alcune omografie, funzioni di un punto e del tempo, la cui considerazione è assai utile e suscettibile di molte applicazioni. Esporrò quindi in una Nota successiva la parte che è oggetto principale del lavoro.

§ 1.

Ad un punto P e ad un qualunque valore t del tempo (in un sistema S) corrispondono, in un sistema S' , un punto P' ed un valore t' tali che

$$(1) \quad P' - O = a(P - O) + ta, \quad t' = (P - O) \times b + tm$$

$$(2) \quad (P' - O)^2 - t'^2 = (P - O)^2 - t^2;$$

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 18 ottobre 1913.

⁽²⁾ H. Minkowski, *Die Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern* [Nachricht. der K. Gesellsch. der Wiss. zu Göttingen. Mathem.-physik. Klasse, 1908, 53-111].

⁽³⁾ Come è noto, Minkowski nelle sue ricerche si è valso della teoria delle matrici. L'applicazione dei quaternioni alla stessa teoria ha formato oggetto dei lavori del sig. A. W. Conway, *On the application of Quaternions to some recent developments of electrical theory* [Proceedings of the R. Irish Academy, vol. 29, Sect. A, n. 1 (1911)] e, recentemente, del sig. E. Waelsch, *Quaternionen und binären Formen zu den Minkowski'schen Grundgleichungen der Elektrodynamik* [Sitzungsber. der K. Akademie der Wiss. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. 122; März und Juni 1913].

⁽⁴⁾ C. Burali-Forti et R. Marcolongo, *Analyse vectorielle générale: I. Transformations linéaires* (Pavie, Mattei, 1912); II. *Applications à la mécanique et à la physique* (Pavie, Mattei, 1913). Vedasi specialmente a pag. 107 e la bibliografia a pag. 118 di questo secondo volume. Citeremo con numeri romani i due volumi della *Analyse*.

O è un punto fisso; α una omografia vettoriale propria e il cui invariante terzo supporremo positivo; \mathbf{a} , \mathbf{b} due vettori; m un numero positivo maggiore di uno ⁽¹⁾.

Queste formule definiscono una trasformazione di Lorentz, che indicheremo brevemente con L (II, pag. 107). Le formule inverse, pel passaggio da S' ad S , si deducono subito dalle precedenti, e sono:

$$(1') \quad P - O = K\alpha(P' - O) - t'\mathbf{b}, \quad t = -(P' - O) \times \mathbf{a} + t'm.$$

Le equazioni dell'elettrodinamica di Lorentz si trasformano in se stesse, quando si operi una trasformazione L (teorema di relatività); e le relazioni che legano gli elementi trasformati (densità elettrica q , velocità \mathbf{v} degli elettroni, forza elettrica e magnetica \mathbf{e} , \mathbf{m}) ai primitivi, nel passaggio dal sistema S ad S' , sono le seguenti (II, pag. 113):

$$(3) \quad q' = q(m + \mathbf{v} \times \mathbf{b})$$

$$(4) \quad q'\mathbf{v}' = q(\alpha\mathbf{v} + \mathbf{a})$$

$$(5) \quad \mathbf{m}' = R\alpha\mathbf{m} + \mathbf{a} \wedge \alpha\mathbf{e}$$

$$(6) \quad \mathbf{e}' = R\alpha\mathbf{e} - \mathbf{a} \wedge \alpha\mathbf{m}.$$

Da queste si dedurranno le formule inverse pel passaggio da S' ad S (mutando α , \mathbf{a} , \mathbf{b} rispettivamente in $K\alpha$, $-\mathbf{b}$, $-\mathbf{a}$), e cioè

$$(3') \quad q = q'(m - \mathbf{v}' \times \mathbf{a})$$

$$(4') \quad q\mathbf{v} = q'(K\alpha\mathbf{v}' - \mathbf{b})$$

$$(5') \quad \mathbf{m} = RK\alpha\mathbf{m}' - \mathbf{b} \wedge K\alpha\mathbf{e}'$$

$$(6') \quad \mathbf{e} = RK\alpha\mathbf{e}' + \mathbf{b} \wedge K\alpha\mathbf{m}'.$$

Infatti, le (3') e (4') si scrivono subito confrontando le (3) e (4) colle (1), sostituendo cioè $q\mathbf{v}$, $q'\mathbf{v}'$ a $P - O$, $P' - O$; q e q' a t e t' rispettivamente, e tenendo presenti le (1'). Rammentando poscia la formula (II, pag. 113. [10])

$$\alpha\mathbf{m} = m\mathbf{m}' - \mathbf{a} \wedge \mathbf{e}',$$

si operi sui due membri con $RK\alpha$; tenendo presenti le formule (I, pag. 38, [4], II, pag. 107, [8], [3])

$$(7) \quad R\alpha \cdot K\alpha = RK\alpha \cdot \alpha = I_3\alpha = m, \quad \alpha\mathbf{b} = m\mathbf{a}, \quad K\alpha\mathbf{a} = m\mathbf{b},$$

si deduce subito la (5'). E del pari si opera per la (6').

⁽¹⁾ Anche il sig. E. Hahn, nella Memoria: *Grundlagen zu einer Theorie der Lorentz-transformationen* [Archiv der Mathematik und Physik, dritte Reihe, 21 B., 1-42 (1913)], si è in parte valso di questa rappresentazione, e poi esclusivamente della teoria delle matrici quaternarie.

Per maggiore chiarezza di quanto dovremo dire in seguito, conviene notare e ricordare le seguenti proprietà delle trasformazioni L , esprimenti, in forma assoluta, note proprietà dei determinanti ortogonali:

- (8) $R\alpha b = a$, $RK\alpha a = b$
 (9) $R\alpha = m\alpha - H(b, a)$, $RK\alpha = mK\alpha - H(a, b)$
 (10) $\alpha.K\alpha = 1 + H(a, a)$, $K\alpha.\alpha = 1 + H(b, b)$
 (11) $R\alpha.RK\alpha = m^2 - H(a, a)$, $RK\alpha.R\alpha = m^2 - H(b, b)$
 (12) $K\alpha^{-1}.\alpha^{-1} = 1 - \frac{1}{m^2} H(a, a)$, $\alpha^{-1}.K\alpha^{-1} = 1 - \frac{1}{m^2} H(b, b)$.

Infatti, operando con $R\alpha$ sulla terza, e con $RK\alpha$ sulla seconda delle (7), si deducono le (8).

Possiamo operare in modo identico sulle (10) già note (II. pag. 107, [3], [4]), ed otterremo

$$R\alpha.K\alpha.\alpha = R\alpha + H(b, R\alpha b)$$

la quale, per le (8), dimostra la prima delle (9).

Tornando ad operare sulle (9) con $RK\alpha$ ed $R\alpha$, oppure operando direttamente con R sulle (10) si proveranno le formule (11); e da queste, per le (I, pag. 38, [4']), si ricaveranno le (12).

Si osserverà che col sussidio delle (9) è possibile far figurare la sola omografia α e la sua coniugata $K\alpha$ nei secondi membri di (5), (6), (5'), (6'); ma non faremo uso di tali formule più complicate delle (5) (6').

Dai risultati precedenti si deducono queste altre conseguenze:

- (13) $q'.RK\alpha v' = q(mv + b)$
 (13') $q.R\alpha v = q'(mv' - a)$
 (14) $RK\alpha m' = m^2 m - b \times m.b + mb \wedge e$
 (15) $RK\alpha e' = m^2 e - b \times e.b - mb \wedge m$
 (14') $R\alpha m = m^2 m' - a \times m'.a - ma \wedge e'$
 (15') $R\alpha e = m^2 e' - a \times e'.a + ma \wedge m'$.

Per dimostrare le (13) applichiamo l'operatore $RK\alpha$ alla (4) e l'operatore $R\alpha$ alla (4'), e rammentiamo le (8).

Parimenti da (5), operando con $RK\alpha$, otterremo anzitutto:

$$RK\alpha m' = RK\alpha.R\alpha m + (K\alpha a) \wedge K\alpha.ae;$$

poscia, dalla seconda delle (11),

$$RK\alpha.R\alpha m = m^2 m - b \times m.b,$$

e, per l'ultima delle (7) e la seconda delle (10),

$$(K\alpha a) \wedge K\alpha.ae = mb \wedge (e + e \times b.b) = mb \wedge e;$$

risulterà quindi dimostrata la (14). Analogamente si procede per le altre.

Relazioni e conseguenze del tutto analoghe alle precedenti valgono nella elettrodinamica di Minkowski. Così, accennando ora con \mathbf{E} , \mathbf{e} la forza e la eccitazione elettrica, con \mathbf{m} , \mathbf{M} la forza e la eccitazione magnetica, con \mathbf{s} il vettore corrente e con ϱ la densità elettrica nel sistema S , mentre pel sistema S' si adopreranno le stesse lettere accentate, si deduce che:

\mathbf{M}' , \mathbf{E}' si esprimono mediante \mathbf{M} , \mathbf{E} ; \mathbf{m}' , \mathbf{e}' si esprimono mediante \mathbf{m} , \mathbf{e} , oppure inversamente, con formule identiche alle (5), (6) oppure alle (5'), (6'). Varranno ancora formule analoghe alle (14) ... (15'). Inoltre si ha:

$$(16) \quad \varrho' = \mathbf{s} \times \mathbf{b} + \varrho m$$

$$(17) \quad \mathbf{s}' = \alpha \mathbf{s} + \varrho \mathbf{a},$$

e quindi, col confronto colle (1), si dedurrà subito

$$\varrho = -\mathbf{s}' \times \mathbf{a} + \varrho' m$$

$$\mathbf{s} = K \alpha \mathbf{s}' - \varrho' \mathbf{b},$$

e quindi anche l'invariante

$$\mathbf{s}'^2 - \varrho'^2 = \mathbf{s}^2 - \varrho^2.$$

Le formule accennate permettono di verificare, senz'altro, che sono parimenti invarianti, rispetto ad L ,

$$\mathbf{m} \times \mathbf{e}, \mathbf{M} \times \mathbf{E}, \quad \frac{1}{2}(\mathbf{m} \times \mathbf{M} - \mathbf{e} \times \mathbf{E}) = \mathcal{L};$$

\mathcal{L} è la funzione di Lagrange (¹).

§ 2.

Diciamo ancora \mathbf{v} , \mathbf{v}' i vettori velocità di due punti materiali P , P' negli istanti t , t' , dei due sistemi S , S' ; poniamo, cioè,

$$\mathbf{v} = \frac{dP}{dt}, \quad \mathbf{v}' = \frac{dP'}{dt'}.$$

Dalle (1) e (1') del § precedente, con una derivazione, dedurremo:

$$(1) \quad \mathbf{v}' = \frac{\alpha \mathbf{v} + \mathbf{a}}{m + \mathbf{v} \times \mathbf{b}}, \quad \mathbf{v} = \frac{K \alpha \mathbf{v}' - \mathbf{b}}{m - \mathbf{v}' \times \mathbf{a}}.$$

Consideriamo i due numeri n , n' funzioni di P e di t , e. quindi, di P' e di t' , definiti da

$$(2) \quad n = m + \mathbf{v} \times \mathbf{b}, \quad n' = m - \mathbf{v}' \times \mathbf{a}.$$

(¹) Con metodi ben noti sarebbe assai facile passare dalle formule precedenti alle formule in coordinate cartesiane. Ma per avere una idea della grave complicazione che in tal modo si avrebbe, si può consultare: M. B. Weinstein, *Die Physik der bewegten Materie und die Relativitätstheorie*, Leipzig, Barth, 1913; pp. 288 e seg.; 390 e seg.

Avremo, quindi,

$$(3) \quad n\mathbf{v}' = \alpha\mathbf{v} + \mathbf{a} \quad , \quad n'\mathbf{v} = K\alpha\mathbf{v}' - \mathbf{b}$$

$$(4) \quad nn' = 1.$$

Infatti, dalla prima delle (3) e delle (2), per la (10) del § precedente, si deduce

$$n(K\alpha\mathbf{v}' - \mathbf{b}) = K\alpha.\alpha\mathbf{v} + K\alpha\mathbf{a} - m\mathbf{b} - \mathbf{v} \times \mathbf{b}.\mathbf{b} = \mathbf{v};$$

e poichè il primo membro vale $nn'\mathbf{v}$, resta verificata la (4).

Dalle (3) si ricava pure

$$(5) \quad n.RK\alpha\mathbf{v}' = m\mathbf{v} + \mathbf{b} \quad , \quad n'.R\alpha\mathbf{v} = m\mathbf{v}' - \mathbf{a};$$

e dal confronto delle (2), (3) colle (1), deduciamo

$$(6) \quad n^2(1 - \mathbf{v}^2) = 1 - \mathbf{v}'^2.$$

Definiamo ora due nuove omografie γ, γ'

$$(7) \quad \gamma = \alpha + H(\mathbf{v}, \mathbf{a}) \quad , \quad \gamma' = K\alpha - H(\mathbf{v}', \mathbf{b}).$$

A differenza dell'omografia costante α , esse sono funzioni di P e di t , e, quindi, di P' e di t' ; e risultano dalla somma di una omografia propria e di una diade, e, quindi, di una forma molto frequente in elettrodinamica.

Noi anzitutto proveremo che

$$(8) \quad \gamma\gamma' = \gamma'\gamma = 1.$$

Per un teorema noto (I, pag. 46), basterà provare una delle due. Ora, per proprietà note (I, pag. 43, [2]), si ha

$$\begin{aligned} \gamma\gamma' &= \alpha.K\alpha + H(\mathbf{v}, \mathbf{a})K\alpha - \alpha.H(\mathbf{v}', \mathbf{b}) - H(\mathbf{v}, \mathbf{a}).H(\mathbf{v}', \mathbf{b}) \\ &= 1 + H(\mathbf{a}, \mathbf{a}) + H(\alpha\mathbf{v}, \mathbf{a}) - H(\mathbf{v}', \alpha\mathbf{b}) - \mathbf{v} \times \mathbf{b}.H(\mathbf{v}', \mathbf{a}). \end{aligned}$$

Ma dalle (3) e poi dalla seconda delle (7) del § 1 si ha, successivamente

$$H(\alpha\mathbf{v}, \mathbf{a}) = nH(\mathbf{v}', \mathbf{a}) - H(\mathbf{a}, \mathbf{a})$$

$$H(\mathbf{v}', \alpha\mathbf{b}) + \mathbf{v} \times \mathbf{b}.H(\mathbf{v}', \mathbf{a}) = (m + \mathbf{v} \times \mathbf{b})H(\mathbf{v}', \mathbf{a}) = nH(\mathbf{v}', \mathbf{a});$$

quindi, con la sostituzione diretta, risulterà provata la prima delle (8).

Risulta pure, per lo stesso teorema precedentemente ricordato, che γ e γ' sono omografie proprie.

Altre proprietà di queste omografie, che dovremo spesso applicare, sono le seguenti:

$$(9) \quad K\gamma = K\alpha + H(\mathbf{a}, \mathbf{v}) \quad , \quad K\gamma' = \alpha - H(\mathbf{b}, \mathbf{v}')$$

$$(10) \quad I_3\gamma = n \quad , \quad I_3\gamma' = n'$$

$$(11) \quad R\gamma = nK\gamma' \quad , \quad R\gamma' = n'K\gamma$$

$$(12) \quad KR\gamma = n\gamma' \quad , \quad KR\gamma' = n'\gamma$$

$$(13) \quad \gamma\mathbf{b} = n\mathbf{a} \quad , \quad \gamma'\mathbf{a} = n'\mathbf{b}$$

$$(14) \quad K\alpha.\gamma\mathbf{b} = mn\mathbf{b} \quad , \quad \alpha.\gamma'\mathbf{a} = mn'\mathbf{a}$$

$$(15) \quad KR\alpha.\gamma\mathbf{b} = n\mathbf{b} \quad , \quad R\alpha.\gamma'\mathbf{a} = n'\mathbf{a}.$$

In tutte queste formule, a γ' , $K\gamma'$, ... n' possiamo rispettivamente sostituire γ^{-1} , $K\gamma^{-1}$, ... n^{-1} ; basta inoltre dimostrare solamente le formule a sinistra: le altre risultano subito.

Ora la (9) è una immediata conseguenza della (7) (I, pag. 28, [3]).

Per dimostrare la (10) basta osservare che (II, pag. 186, [11])

$$I_3\gamma = I_3\alpha + \mathbf{v} \times \mathbf{R}K\alpha = m + \mathbf{v} \times \mathbf{b} = n.$$

Poichè notiamo che (I, pag. 38, [4])

$$K\gamma \cdot R\gamma = I_3\gamma = I_3\gamma \cdot K\gamma',$$

poichè dalla (8) si ha

$$K\gamma \cdot K\gamma' = 1;$$

quindi

$$K\gamma(R\gamma - nK\gamma') = 0.$$

Ma γ , e quindi $K\gamma$, sono proprie, così risulta subito la (11).

Applicando alla (11) l'operatore K , si ottiene la (12).

Si ha poi, direttamente,

$$\gamma\mathbf{b} = \alpha\mathbf{b} + H(\mathbf{v}, \mathbf{a})\mathbf{b} = m\mathbf{a} + \mathbf{v} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} = n\mathbf{a},$$

cioè la (13); e da questa, applicando l'operatore $K\alpha$ e poi $RK\alpha$, si deducono la (14) e la (15).

Notiamo da ultimo:

se \mathbf{u} è un vettore funzione di P e di t che mediante L si trasforma nel vettore \mathbf{u}' tale che

$$(16) \quad \mathbf{u}' = \gamma\mathbf{u},$$

risulterà

$$(17) \quad \mathbf{u}' \times \mathbf{v}' = \mathbf{u} \times \mathbf{b} + m\mathbf{u} \times \mathbf{v}$$

e, inversamente,

$$(16') \quad \mathbf{u} = \gamma'\mathbf{u}'$$

$$(17') \quad \mathbf{u} \times \mathbf{v} = -\mathbf{u}' \times \mathbf{a} + m\mathbf{u}' \times \mathbf{v}'.$$

Infatti, pel teorema di commutazione (I, pag. 32), dalla (16) deduciamo

$$\mathbf{u}' \times \mathbf{v}' = \mathbf{v}' \times \gamma\mathbf{u} = \mathbf{u} \times K\gamma\mathbf{v}';$$

e poichè, per le (9), (2) e (3),

$$K\gamma\mathbf{v}' = K\alpha\mathbf{v}' + \mathbf{a} \times \mathbf{v}' \cdot \mathbf{v} = n'\mathbf{v} + \mathbf{b} + (m - n')\mathbf{v} = \mathbf{b} + m\mathbf{v},$$

così risulta la (17). Le (16') e (17') si deducano al modo solito da (16) e (17); e dal confronto colle (1) del § 1 risulta pure l'invariante

$$\mathbf{u}'^2 - (\mathbf{u}' \times \mathbf{v}')^2 = \mathbf{u}^2 - (\mathbf{u} \times \mathbf{v})^2.$$

Matematica. — *Sopra un metodo di approssimazione delle radici di un'equazione algebrica.* Nota della sig.^{na} MARIA BRAGGIO, presentata dal Corrisp. A. DI LEGGE⁽¹⁾.

Il metodo che mi permetto qui di far conoscere è sostanzialmente noto; ma esso è poco o niente in uso nei trattati e nelle scuole, o perchè considerato adattabile a casi troppo particolari, o perchè giudicato non tanto semplice quando si voglia estenderlo a un gran numero di casi.

Il metodo, a dire il vero, non si presenta, nel suo complesso, molto organico: esso è quasi immediatamente applicabile ad alcune equazioni, mentre che, per altre, richiede una concatenazione tale di artifizii, che, applicati senza accortezza, potrebbero snaturarne la semplicità limpida ed elegante.

È noto ed è anche molto facile vedere come si possa rapidamente ricavare la cosiddetta equazione alle potenze⁽²⁾ delle radici di un'equazione proposta, esprimendo razionalmente i coefficienti dell'equazione trasformata in funzione dei coefficienti dell'altra. La base del metodo di cui ora trattiamo, si può brevemente così esporre: Se il modulo di una delle radici dell'equazione proposta prevale notevolmente sui moduli delle altre, analoga prevalenza si accentua nell'equazione alle potenze, tanto più quanto più alto è il grado della potenza. Per esempio, se un'equazione ha le tre radici 1, 2, 8, l'equazione alle quarte potenze avrà le radici 1, 16, 4096. La prevalenza di 4096 sulle altre due radici 1 e 16, è molto più accentuata di quello che non sia la prevalenza di 8 sopra 1 e 2. La somma dei tre numeri 1, 2, 8 (cioè 11) è abbastanza lontana da 8; la radice quarta della somma dei tre numeri 1, 16, 4096 (cioè 4113), conduce al numero 8,008 che è molto più vicino a 8 di quel che non fosse il numero 11. Analogamente, se sommassimo le potenze decime, ed estraessimo la radice decima da questa somma, troveremmo un'approssimazione ancora maggiore.

Facilmente si può avere un'idea dell'approssimazione che si ottiene ricorrendo all'equazione alle potenze, e dell'errore che si fa quando alla grandezza h si sostituisce, per esempio, la grandezza $(h^n + n)^{\frac{1}{n}}$. Intanto si può osservare che tale errore sarà molto piccolo se il rapporto $\frac{l}{h}$ sarà di molto inferiore a 1, e se n sarà molto grande (quindi, man mano che l'equazione trasformata alle potenze aumenta di grado, l'errore d'approssimazione rim-

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 2 ottobre 1913.

⁽²⁾ Ved., per esempio, L. Orlando, *Sull'equazione alle potenze*, questi Rendiconti, luglio 1912.

picciolisce sempre più). Indichiamo con ε tale errore che possiamo mettere sotto la forma

$$\begin{aligned}\varepsilon &= (h^n + l^n)^{\frac{1}{n}} - h \\ &= h \left[\left(1 + \left(\frac{l}{h} \right)^n \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \\ &= h \left[\frac{1}{n} \alpha^n + \left(\frac{1}{n} \right) \alpha^{2n} + \dots \right],\end{aligned}$$

dove si ponga $\frac{l}{h} = \alpha$ (molto piccolo rispetto a 1).

Applichiamo ora un noto teorema di Cauchy, che stabilisce una semplice relazione fra serie ed integrali, estesi ad un intervallo infinito. Esso si può enunciare mediante la formola

$$\int_n^\infty f(x) dx > R_n > \int_{n+1}^\infty f(x) dx.$$

Ponendo

$$f(x) = \left| \left(\frac{1}{n} \right) \alpha^{2x} \right|$$

l'integrale corrispondente sarà

$$\int_n^\infty \left| \left(\frac{1}{n} \right) \alpha^{2x} \right| dx.$$

Il teorema della media mostra che si può scrivere

$$\left| \int_n^\infty \left| \left(\frac{1}{n} \right) \alpha^{2x} \right| dx \right| < \left| \left(\frac{1}{n} \right) \int_n^\infty \alpha^{2x} dx \right|.$$

Ma è

$$\int_n^\infty \alpha^{2x} dx = - \frac{\alpha^{2n}}{2 \log \alpha}.$$

quindi avremo che il numero

$$\left| \left(\frac{1}{n} \right) \frac{\alpha^{2n}}{2 \log \alpha} \right|$$

(evidentemente piccolissimo se α è abbastanza piccolo e se n è abbastanza

grande) è maggiore dell'errore che si fa quando ad h si sostituisce $(h^n + 1)^{\frac{1}{n}}$. Analogamente, considerando il caso del polinomio

$$(h_1^n + h_2^n + \dots + h_m^n)^{\frac{1}{n}}$$

si avrebbero calcoli più complicati, perchè bisognerebbe ricorrere alla formula del polinomio; ma questo caso si può semplificare ricorrendo a un artificio, ponendo cioè uguali fra loro tutti gli h diversi dall' h di più alto modulo, in modo da ridurre il polinomio alla forma

$$(h_1^n + (m - 1) h_2^n)^{\frac{1}{n}}.$$

Non occorre evidentemente impossessarsi di tutti i coefficienti della trasformata alle potenze per avere la radice di più alto modulo: basta la somma delle radici della trasformata alle potenze; ma si può osservare che la somma delle potenze di grado m è una somma di Newton, cioè la cosiddetta s_m . L'intervento della trasformata alle potenze diventa dunque non essenziale; se qualche autore ha fermato l'attenzione sulla trasformata alle potenze, ciò dipende unicamente dal fatto che gli ulteriori coefficienti di questa trasformata possono, in alcuni casi rarissimi, lasciar trovare con sufficiente approssimazione anche le altre radici. Se si potessero avere comodamente le trasformate alle potenze d'ordine 100 o d'ordine 1000, allora gli ulteriori coefficienti (sottoposti a calcoli di spaventose dimensioni) potrebbero anche essere utili; ma noi riteniamo che la limpidezza del metodo resti da ciò annebbiata.

Supponiamo, ora, che non esista una radice la quale abbia il modulo molto prevalente sui moduli delle altre, ma che tuttavia esista una radice di massimo modulo (ciò non avviene, per esempio, quando si tratta di radici coniugate). Il numero $\sqrt[m]{s_m}$ darà (specialmente se m è grande) un valore approssimato del modulo più alto; ma questa approssimazione non sarà grande se i calcoli saranno semplici: con pochi calcoli si potrà avere un'approssimazione mediocre.

Supponiamo che la radice α sia stata approssimata a meno di un decimo, mediante il numero k . Si presenta naturale l'idea di fare la trasformata in

$$\xi = \frac{1}{x - k};$$

questa trasformata avrà una radice di modulo superiore a 10, e sarà dunque generalmente accessibile al metodo da noi descritto. Se ancora non basta, potremo iterare questo metodo.

Un buon segno di riconoscimento che l'equazione si presta all'applicazione del metodo, è dato dall'esame della successione

$$|s_1|, |s_2|^{\frac{1}{2}}, |s_3|^{\frac{1}{3}}, \dots$$

Se questi valori vanno ravvicinandosi fra di loro, allora essi si avvicinano anche al modulo della radice di maggior modulo.

Supponiamo che invece le radici di maggior modulo siano 2 o più di 2; per esempio, siano in numero di λ . Se k è questo più alto modulo comune a λ radici, allora $|s_m|^{\frac{1}{m}}$ vale all'incirca $k\lambda^{\frac{1}{m}}$, numero variabile considerevolmente con m , specialmente se λ è grande.

Il rapporto fra $|s_m|^{\frac{1}{m}}$ ed il successivo $|s_{m+1}|^{\frac{1}{m+1}}$ vale all'incirca $\lambda^{\frac{m+1}{m}}$, numero che ci dà facilmente il valore esatto di λ , tenendo conto che λ è un numero intero e che basta pertanto un'approssimazione appena inferiore a 0,5 per determinarlo con esattezza.

Nel caso di radici complesse (coniugate), trovato che sia il modulo, si potrà ricorrere all'equazione alle semisomme per venire a capo della ricerca.

In caso di equazioni che, come per esempio le equazioni binomie, hanno molte radici di ugual modulo, l'esperienza e la sagacia del calcolatore suggeriranno una preventiva trasformazione di Tschirnhausen, atta ad eliminare questo inconveniente.

Un organico e minuzioso svolgimento delle idee qui esposte non potrebbe essere contenuto nei limiti necessariamente imposti a questo breve lavoro, destinato, più che ad altro, a porre in termini semplici un metodo fondato su considerazioni quasi evidenti e niente affatto complicate.

Meccanica. — *Un teorema generale sul moto incipiente dei sistemi vincolati.* Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA (¹).

1. Si consideri un sistema costituito da quantisivoglian punti P_i , comunque vincolati.

Sia R_i la *reazione o forza vincolare* che sta a rappresentare l'influenza dei legami sul punto P_i .

Am messo che i vincoli sieno privi di attrito, il principio dei lavori virtuali ci assicura che, se δP_i designa lo spostamento subito dal generico punto P_i , il lavoro complessivo

$$\delta A = \sum_i R_i \times \delta P_i,$$

non può essere negativo. Ciò che si può esprimere brevemente dicendo che le reazioni R_i si fanno equilibrio.

(¹) Per venuta all'Accademia il 7 ottobre 1913.

È ragionevole invocare per le reazioni R_i il principio di sovrapposizione degli effetti ⁽¹⁾. In virtù di tale principio la simultaneità di più reazioni non reca alcuna modificazione alle singole reazioni: ciascuna di esse si comporta come agisse da sola. In modo preciso, si immagini di classificare (con criterio arbitrario) i legami del sistema in due gruppi distinti che denomiho L' ed L'' ; sieno R'_i ed R''_i le rispettive reazioni vincolari riferentesi al punto P_i . È allora manifestamente

$$R_i = R'_i + R''_i.$$

Il principio di sovrapposizione degli effetti ci dice che le reazioni R'_i non subiscono alcuna modificazione per la presenza o meno dei legami del gruppo L'' , e parimenti le reazioni R''_i non risentono affatto della presenza dei legami del gruppo L' .

Una volta ammesso ciò, dal principio dei lavori virtuali scende immediatamente che le reazioni R'_i si fanno tra di loro equilibrio; come pure si fanno tra di loro equilibrio le reazioni R''_i . Si può concludere che *in un sistema vincolato non solo tutte le forze vincolari si fanno equilibrio [principio dei lavori virtuali], ma si equilibrano pure le forze vincolari provenienti da una parte qualsiasi dei vincoli [principio dei lavori virtuali e principio di indipendenza]; in particolare, si fanno equilibrio le reazioni che si riferiscono a ciascuna legame del sistema.*

2. Ecco una questione in cui interviene utilmente il postulato ora enunciato.

Si immagini il sistema vincolato soggetto all'azione di forze assegnate, e in equilibrio. Sia F_i la risultante delle forze, applicate al generico punto P_i del sistema.

In ogni punto P_i la forza attiva F_i e la reazione vincolare R sono opposte:

$$(1) \quad F_i + R_i = 0.$$

Suppongasì di liberare il sistema di parte de' suoi vincoli. Allora, in generale, l'equilibrio non è più possibile, ed il sistema, ora meno vincolato, si pone in movimento. Sia L' il gruppo formato dai legami che vengono conservati ed L'' quello costituito dai legami tolti. Sieno R'_i ed R''_i le corrispondenti reazioni vincolari, relative al punto P_i .

Essendo

$$(2) \quad R_i = R'_i + R''_i,$$

la (1) può scriversi ancora

$$(3) \quad F_i + R'_i + R''_i = 0.$$

⁽¹⁾ Esso risulta espresso del resto, anche nella prima forma delle equazioni di Lagrange, che reggono il moto dei sistemi olonomi.

Una volta rimossi i vincoli del gruppo L'' il sistema — come si è già rilevato — si mette, in generale, in movimento.

Questo sarà retto dalle equazioni:

$$(4) \quad m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i + \mathbf{R}'_i,$$

avendo designato con m_i la massa, e con \mathbf{a}_i l'accelerazione del punto P_i . In particolare la (4) deve essere soddisfatta nell'istante iniziale; per cui detta $\mathbf{a}_i^{(0)}$ l'accelerazione iniziale del punto P_i , ed intendendo che \mathbf{F}_i ed \mathbf{R}'_i si riferiscano a quest'istante, si dovrà avere

$$(5) \quad m_i \mathbf{a}_i^{(0)} = \mathbf{F}_i + \mathbf{R}'_i.$$

Ma prima che si inizi il movimento deve sussistere la (3); si può dunque sostituire a $\mathbf{F}_i + \mathbf{R}'_i$ la espressione equivalente — \mathbf{R}''_i , con che la equazione (5) diviene

$$(6) \quad -m_i \mathbf{a}_i^{(0)} = \mathbf{R}''_i.$$

Dunque le forze d'inerzia iniziali $[-m_i \mathbf{a}_i^{(0)}]$ eguagliano le reazioni che corrispondono ai vincoli tolti.

Diciamo δP_i uno spostamento virtuale conciliabile, nell'istante accennato, con tutti i vincoli del sistema. Introducendo il lavoro virtuale delle forze di inerzia del moto incipiente:

$$(7) \quad \delta I = -\sum_i m_i \mathbf{a}_i^{(0)} \times \delta P_i,$$

da (6) si ricava

$$(8) \quad \delta I = \sum_i \mathbf{R}''_i \times \delta P_i.$$

Ma, per il postulato del num. precedente, le reazioni \mathbf{R}''_i si fanno equilibrio, il che significa che il lavoro virtuale

$$\sum_i \mathbf{R}''_i \times \delta P_i$$

non può essere negativo, per qualunque spostamento conciliabile coi vincoli del gruppo L'' e quindi *a fortiori* per gli spostamenti conciliabili addirittura con tutti i legami del sistema. Si avrà pertanto

$$(9) \quad \delta I \geq 0,$$

cioè le forze di inerzia iniziali si fanno equilibrio.

Si è così condotti ad enunciare il seguente teorema:

Se in un sistema vincolato in equilibrio, si rimuovono alcuni vincoli, il sistema si pone, in generale, in movimento; nel moto incipiente le forze di inerzia si fanno equilibrio, qualunque sieno le forze esterne e qualisiano i vincoli rimossi.

Una illustrazione assai semplice di questo teorema è offerta da un punto pesante in equilibrio su sostegno orizzontale levigato; posto che il sostegno venga tolto, il teorema ora enunciato mette in evidenza la circostanza ben nota, che nel moto incipiente del punto, la accelerazione è verticale.

Matematica. — Ancora sopra certe disuguaglianze fra i caratteri d'una varietà algebrica. Nota di ANNIBALE COMESSATTI, presentata dal Corrisp. F. SEVERI ⁽¹⁾.

1. Seconda disuguaglianza fra i caratteri d'una varietà a tre dimensioni. — Come nella precedente Nota ⁽²⁾, consideriamo anche qui una varietà algebrica (irriducibile) V , a tre dimensioni, avente l'irregolarità bidimensionale $q > 0$, e indichiamo con u_1, u_2, \dots, u_q $\left(u_i = \int P_i dx_1 + Q_i dx_2 + R_i dx_3 \right)$ q integrali semplici di 1^a specie linearmente indipendenti, appartenenti ad essa. Ci proponiamo di ricercare una disuguaglianza fra i caratteri di V , la quale, una volta verificata, porti di conseguenza un legame funzionale fra qualche coppia di integrali semplici di 1^a specie della V stessa. Poichè il ragionamento che si dovrebbe fare in tal caso è analogo a quello della Nota precedente (n. 1), così ci limiteremo a qualche rapido cenno.

La dipendenza funzionale dei due integrali

$$(1) \quad \sum_{i=1}^q \lambda_i u_i \quad , \quad \sum_{i=1}^q \mu_i u_i ,$$

porta all'identità

$$(2) \quad \left\| \begin{array}{l} \sum \lambda_i P_i \quad , \quad \sum \lambda_i Q_i \quad , \quad \sum \lambda_i R_i \\ \sum \mu_i P_i \quad , \quad \sum \mu_i Q_i \quad , \quad \sum \mu_i R_i \end{array} \right\| \equiv 0 ,$$

cioè alle

$$(3) \quad \sum_{h,k} \left| \begin{array}{l} \lambda_h \quad , \quad \lambda_k \\ \mu_h \quad , \quad \mu_k \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} P_h \quad , \quad P_k \\ Q_h \quad , \quad Q_k \end{array} \right| \equiv 0 \quad , \quad \sum_{h,k} \left| \begin{array}{l} \lambda_h \quad , \quad \lambda_k \\ \mu_h \quad , \quad \mu_k \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} Q_h \quad , \quad Q_k \\ R_h \quad , \quad R_k \end{array} \right| \equiv 0 ,$$

$$\sum_{h,k} \left| \begin{array}{l} \lambda_h \quad , \quad \lambda_k \\ \mu_h \quad , \quad \mu_k \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} R_h \quad , \quad R_k \\ P_h \quad , \quad P_k \end{array} \right| \equiv 0 ,$$

dove per h, k si devono porre le $\binom{q}{2}$ combinazioni binarie degli indici 1, 2, ..., q .

D'altra parte si considerino su V gli integrali doppi

$$(4) \quad \int \left| \begin{array}{l} P_h \quad , \quad P_k \\ Q_h \quad , \quad Q_k \end{array} \right| dx_1 dx_2 + \left| \begin{array}{l} Q_h \quad , \quad Q_k \\ R_h \quad , \quad R_k \end{array} \right| dx_2 dx_3 + \left| \begin{array}{l} R_h \quad , \quad R_k \\ P_h \quad , \quad P_k \end{array} \right| dx_3 dx_1 ,$$

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 14 ottobre 1913.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, tom. XXII (1913), fasc. 7^o, pp. 316-321. Cfr. anche l'altra Nota, *Sulle varietà algebriche che possiedono*, ecc., ibid., fasc. 6^o, pp. 270-275.

che, a norma d'un teorema di Severi ⁽¹⁾, sono di 1^a specie su V , ovvero si riducono a delle costanti. L'ipotesi che il numero N degli integrali doppi di 1^a specie, linearmente indipendenti, appartenenti a V , sia minore di $\binom{q}{2}$, porta almeno $\delta = \binom{q}{2} - N$ gruppi di relazioni del tipo

$$(5) \quad \sum_{h,k} \varrho_{hk}^{(i)} \begin{vmatrix} P_h, P_k \\ Q_h, Q_k \end{vmatrix} \equiv 0, \quad \sum_{h,k} \varrho_{hk}^{(i)} \begin{vmatrix} Q_h, Q_k \\ R_h, R_k \end{vmatrix} \equiv 0, \quad \sum_{h,k} \varrho_{hk}^{(i)} \begin{vmatrix} R_h, R_k \\ P_h, P_k \end{vmatrix} \equiv 0, \\ (i = 1, 2, \dots, \delta).$$

La condizione, perchè una fra queste terne, o una fra quelle che se ne deducono per combinazione lineare, sia del tipo (3), è che si possano trovare tre gruppi di numeri $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_q$, $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_q$, $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_\delta$ (gli elementi di ciascun gruppo non essendo tutti nulli), i quali verifichino le $\binom{q}{2}$ relazioni

$$(6) \quad \sum_{i=1}^{\delta} \sigma_i \varrho_{hk}^{(i)} = \begin{vmatrix} \lambda_h, \lambda_k \\ \mu_h, \mu_k \end{vmatrix}.$$

D'altronde è noto che un tale sistema ammette soluzioni se

$$(7) \quad N \leq 2(q-2) \quad (2);$$

e quindi, in quel caso, la varietà V possiede (almeno) due integrali semplici, distinti, di 1^a specie, che sono funzioni uno dell'altro, cioè, a norma del teorema dimostrato al n. 2 della già citata Nota, *Sulle varietà algebriche ecc.*, contiene un fascio irrazionale di superficie, di genere almeno eguale a due.

Siccome inoltre, indicando con P_a, P_g i generi, aritmetico e geometrico, di V , si ha

$$(8) \quad N \leq q + P_g - P_a \quad (3),$$

così la proprietà suddetta sussiste certamente, se

$$q + P_g - P_a \leq 2(q-2), \text{ cioè se } P_g - P_a \leq q-4.$$

⁽¹⁾ Severi, *Relazioni tra gl'integrali semplici e gl'integrali multipli di 1^a specie d'una varietà algebrica* [Annali di matematica (3), tom. XX (1913), pp. 201-216]. Conviene osservare che l'ordine con cui si succedono gli indici dei dx in ciascun termine dell'integrale (4) non è indifferente, in quanto uno scambio dei due indici relativi ad un termine produce in quel termine un cambiamento di segno.

⁽²⁾ Castelnuovo, *Sulle superficie aventi il genere aritmetico negativo* [Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tom. XX (1905), pp. 55-60].

⁽³⁾ Severi, *Fondamenti per la geometria sulle varietà algebriche* [Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tom. XXVIII (1909)], teor. XVIII.

Osserviamo, infine, che il ragionamento precedente presuppone l'ipotesi $q > 1$, che però risulta in definitiva superflua. dato che, se $q = 1$, la V contiene in ogni caso un fascio irrazionale (ellittico) di superficie ⁽¹⁾. Si può dunque affermare che:

Se fra il genere geometrico P_g , il genere aritmetico P_a , e l'irregolarità bidimensionale $q > 0$ d'una varietà V a tre dimensioni intercede la disuguaglianza

$$(II) \quad P_g - P_a \leq q - 4,$$

la varietà possiede un fascio irrazionale di superficie che, se non è $q = 1$ (nel quale caso il fascio è ellittico), ha il genere almeno eguale a due.

2. *Qualche conseguenza delle due disuguaglianze trovate.* — Consideriamo dapprima una varietà V a tre dimensioni, con $P_g = 1$ e $q > 3$. Siccome tali caratteri verificano la disuguaglianza (I) della precedente Nota (n. 2), così, in base al teorema là dimostrato, possiamo concludere che V contiene uno dei sistemi seguenti:

- a) congruenza, o fascio ⁽²⁾, d'irregolarità (genere) q ;
- b) congruenza, o fascio, d'irregolarità (genere) $q - 1$;
- c) fascio di genere $q - 2$.

Dimostriamo ora che si verifica sempre il caso a). Nell'ipotesi c), poichè, per il teorema sopra ricordato, il genere del fascio è > 2 , e d'altronde q è ≥ 4 , si potranno su V considerare quattro integrali semplici di 1^a specie, linearmente indipendenti, u_1, u_2, u_3, u_4 , dei quali i due primi si mantengono costanti lungo le superficie del fascio, e gli altri due no. Ma allora, non potendo i due determinanti

$$\begin{vmatrix} P_1, Q_1, R_1 \\ P_3, Q_3, R_3 \\ P_4, Q_4, R_4 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} P_2, Q_2, R_2 \\ P_3, Q_3, R_3 \\ P_4, Q_4, R_4 \end{vmatrix}, \quad P_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_1}, \text{ ecc.}$$

essere linearmente indipendenti, perchè ciò porterebbe $P_g \geq 2$, il determinante

$$\begin{vmatrix} P_1 + \lambda P_2, & Q_1 + \lambda Q_2, & R_1 + \lambda R_2 \\ P_3, & Q_3, & R_3 \\ P_4, & Q_4, & R_4 \end{vmatrix}$$

sarà identicamente nullo, per un conveniente valore λ_0 di λ . Posto allora $u = u_1 + \lambda_0 u_2$ ⁽³⁾ si dovrà verificare uno dei due casi seguenti:

⁽¹⁾ Cfr. l'osservazione alla fine del n. 1 della precedente Nota.

⁽²⁾ Scriviamo brevemente, qui e nel seguito, *congruenza*, o *fascio*, in luogo di *congruenza irregolare*, d'indice 1, di curve algebriche, o *fascio irrazionale di superficie algebriche*.

⁽³⁾ S'intende che potrà anche essere $\lambda_0 = \infty$, cioè $u = u_2$.

1°) u, u_3, u_4 sono funzionalmente dipendenti senza che lo siano due tra essi. Allora V possiede una congruenza Σ , la cui irregolarità è $\geq q-1$ (Nota precedente, n. 2);

2°) due fra gl'integrali u, u_3, u_4 sono funzionalmente dipendenti. Siccome non possono esserlo u, u_3 , e neppure u, u_4 , perchè in tal caso u_3 , oppure u_4 , si manterrebbero, contro l'ipotesi, costanti lungo le superficie del fascio appartenente a V , così sarà u_3 funzione di u_4 . Ma, allora, entro V si avrà un altro fascio di superficie, lungo cui si manterranno costanti u_3, u_4 , e l'intersezione dei due fasci genererà una congruenza di curve che risulteranno di livello costante per tutti gl'integrali semplici di 1^a specie appartenenti a V . Tale congruenza avrà dunque l'irregolarità q .

Siamo dunque ricondotti ai casi *a*), *b*). Per esaminare il secondo di questi, distingueremo due sottocasi:

α) V possiede un fascio Φ di genere $q-1$. Allora si possono considerare su V $q-1$ integrali semplici di 1^a specie, linearmente indipendenti. u_1, u_2, \dots, u_{q-1} , ciascuno dei quali ha $2(q-1)$ periodi e si mantiene costante lungo le superficie di Φ ; e perciò V possiede un ulteriore integrale (semplice, ecc.) u_q , riducibile ad ellittico: cioè contiene un fascio ellittico Ψ di superficie $u_q = \text{cost.}$ L'intersezione dei due fasci Φ, Ψ dà dunque luogo ad una congruenza d'irregolarità q .

β) V possiede una congruenza Σ d'irregolarità $q-1$ e (quindi) un fascio ellittico Ψ le cui superficie non sono composte con curve di Σ . Allora, mediante l'intersezione dei due sistemi Σ, Ψ si genera su V un'involuzione birazionalmente identica alla varietà W delle coppie di punti d'una superficie F d'irregolarità $q-1$ e d'una curva ellittica C . Poichè ogni integrale triplo di 1^a specie appartenente a W si trasforma, mediante la sostituzione razionale che intercede fra le coordinate dei punti di W e quelle dei punti di V , in un integrale analogo appartenente a V , così il genere geometrico P'_g di W sarà ≤ 1 ; e siccome esso risulta eguale al prodotto del genere di C per il genere geometrico p_g di F ⁽¹⁾, così si avrà $p_g \leq 1$. D'altronde l'irregolarità bidimensionale di W è eguale a quella di V (perchè ogni integrale semplice di 1^a specie appartenente a V riprende, a meno dei periodi, lo stesso valore nei punti di un gruppo dell'involuzione considerata, e quindi proviene da un integrale analogo di W), cioè è > 3 , e perciò il genere aritmetico di F risulta < -1 . La superficie F è dunque riferibile ad una rigata di genere $q-1$ ⁽²⁾, alle cui generatrici rispondono su W e su V le superficie d'un fascio Φ che si comporta come in α).

⁽¹⁾ Severi, *Fondamenti* ecc. (citata), n. 28.

⁽²⁾ Castelnuovo, *Sulle superficie* ecc. (citata), n. 4; Enriques, *Sulle superficie algebriche che ammettono un gruppo continuo di trasformazioni birazionali in se stesse* [Rendiconti del Circolo Mat. di Palermo, tom. XX (1905), pp. 61-72], n. 1.

Si conclude, in definitiva, che le varietà V a tre dimensioni, con $P_g = 1$ e $q > 3$, presentano sempre il caso a). Siccome, d'altronde, il caso stesso si presenta per $q = 1, 2$ ⁽¹⁾, ed anche per $q = 3$, fatta, in quest'ultima ipotesi, eccezione per le varietà che contengono un'involuzione birazionalmente identica alla propria varietà di Picard ⁽²⁾, così possiamo enunciare che:

Le varietà algebriche a tre dimensioni di genere geometrico $P_g = 1$ e d'irregolarità bidimensionale $q > 0$ contengono una congruenza d'indice 1, e d'irregolarità q , di curve algebriche, o un fascio di genere q di superficie algebriche; ovvero hanno l'irregolarità bidimensionale $q = 3$ e sono trasformabili razionalmente nella relativa varietà di Picard ⁽³⁾.

Consideriamo ora una varietà V , a tre dimensioni, avente l'irregolarità tridimensionale negativa ($P_g < P_a$). Se è $q > 2$ ovvero $q = 2$, e $P_g - P_a < -1$, i caratteri di V soddisfano la disuguaglianza (II) di questa Nota, e perciò V possiede un fascio irrazionale di superficie (di genere ≥ 2), che esiste, come è noto, anche per $q = 1$ (nel quale caso è ellittico).

Supponiamo ora, che sia $q = 2$, $P_g - P_a = -1$. Allora, se V non possiede un fascio di genere 2, essa conterrà, per un citato teorema di Severi, una congruenza Σ d'irregolarità 2. Indichiamo con F una superficie, di generi p_g, p_a , immagine della congruenza.

Poichè, mediante un noto procedimento ⁽⁴⁾, da ogni integrale doppio di 1^a specie appartenente ad F possiamo dedurre un integrale analogo di V , e, in virtù della (8), il numero di questi integrali è, su V , ≤ 1 , così sarà $p_g \leq 1$. Ma il caso $p_g = 0, p_a = -2$ si scarta perchè F sarebbe riferibile ad una rigata alle cui generatrici risponderebbero, su V , superficie variabili in un fascio di genere 2; dunque sarà $p_g = 1, p_a = -1$. Concludiamo che:

Le varietà algebriche a tre dimensioni d'irregolarità tridimensionale $P_g - P_a$ negativa, e d'irregolarità bidimensionale q positiva, contengono un fascio irrazionale di superficie che, se $q > 1$, ha il genere almeno eguale a due; ovvero hanno l'irregolarità bidimensionale $q = 2$, l'irregolarità tridimensionale $P_g - P_a = -1$, e contengono una congruenza d'indice 1 di curve algebriche, avente i generi $p_g = 1, p_a = -1$.

In quest'ultimo caso, mediante l'involuzione generata su V dalle intersezioni delle curve appartenenti alla congruenza, colle superficie d'un fascio razionale, la V si può trasformare razionalmente nella varietà W delle

⁽¹⁾ Severi, *Sulle superficie e varietà algebriche di genere geometrico nullo* [Questi Rendiconti (5), tom. XX (1911), pp. 537-546], n. 6.

⁽²⁾ Severi, *Relazioni ecc.* (citata), n. 6.

⁽³⁾ Una varietà di Picard a tre dimensioni e a moduli generali ha precisamente $P_g = 1 = 3$, e non contiene alcun sistema d'indice 1 di varietà subordinate.

⁽⁴⁾ Cfr. Severi, *Fondamenti ecc.* (citata), n. 27.

coppie di punti d'una curva razionale C e d'una superficie F di genere $p_g = 1$, $p_a = -1$ ⁽¹⁾.

3. *Cenno d'estensione alle varietà superiori.* — Mediante ragionamenti analoghi a quelli esposti in questa e nella precedente Nota, si prova che, se il numero N_i degli integrali i -pli di 1^a specie d'una varietà a k dimensioni V_k , d'irregolarità bidimensionale $q > 0$, verifica la disuguaglianza

$$(III) \quad N_i \leq i(q - i),$$

la V_k contiene un sistema algebrico Σ, ∞^l , ($1 \leq l \leq i - 1$), d'indice 1. di varietà algebriche M_{k-l} , avente l'irregolarità bidimensionale almeno eguale ad $l + 1$.

In particolare per $i = k$, la (III) può scriversi

$$P_g \leq k(q - k),$$

ed è soddisfatta se $P_g = 1$, $q > k$. Ricordando i risultati di Severi relativi al caso $q < k$, si conclude che ogni V_k con $P_g = 1$ e $q \neq k$ contiene un sistema d'indice 1 di varietà algebriche subordinate, avente l'irregolarità bidimensionale positiva.

Chimica. — *Sulla tendenza a combinarsi fra alogenuri e altri sali dello stesso metallo. Fluoruri, cloruri e carbonati* ⁽²⁾.
Nota di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽³⁾.

In alcune Note precedenti ⁽⁴⁾ facevo notare come alcuni sali alcalini, mentre per solidificazione delle masse fuse formano sali doppi con i rispettivi fluoruri, solidificano in miscela eutettica con i corrispondenti cloruri.

Da precedenti ricerche risultava che ciò avviene tra fluoruri, cloruri e solfati di sodio e di potassio; le mie ricerche confermavano analogo comportamento tra fluoruro, cloruro e fosfati di potassio. Mostravo, però, che tale diversità sembra non si mantenga per altri sali, ad es., di metalli bivalenti:

⁽¹⁾ La varietà W ha effettivamente $q = 2$, $P_g - P_a = -1$; cfr. Severi, *Fondamenti ecc.* (citata), n. 28. Inoltre, se F non possiede fasci irrazionali (ad es., se si tratta d'una superficie di Picard a moduli generali), non ne può possedere neppure W . Basta invero osservare che se W contenesse un fascio irrazionale di superficie, questo dovrebbe esser composto colle curve della congruenza esistente su W (altrimenti sarebbe $q > 2$), e quindi avrebbe per corrispondente su F un fascio irrazionale di curve.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1913.

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, XXI, 2° sem., pagg. 182, 688, 768.

infatti l'ortofosfato di piombo, oltre che con il fluoruro, forma un composto anche con il cloruro.

Non mi è parso inutile di estendere questo studio per vedere quale influenza sulla formazione di detti sali doppî abbia il sale che accompagna il cloruro o il fluoruro e il carattere basico del metallo. Così pure non privo d'interesse potrà essere lo studio del comportamento degli altri alogenuri e cioè dei bromuri e dei ioduri; siccome, in generale, aumentando il carattere negativo dell'alogeno, aumenta la tendenza del sale a formare sali doppî, è da aspettarsi per i bromuri, e specialmente per gli ioduri, un comportamento più prossimo a quello dei fluoruri che non a quello dei cloruri.

I sali presi in considerazione in questa Nota sono i carbonati alcalini, e precisamente quelli di sodio e di potassio. I sali alcalini sono tra i carbonati i soli che si prestano a questo studio, poichè tutti gli altri carbonati si scompongono per riscaldamento: è necessario perciò limitare le ricerche ai sali alcalini.

Tra le coppie studiate, $\text{NaFl-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{KFl-K}_2\text{CO}_3$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3$, non è stato finora descritto nessun composto, nè furono eseguite ricerche in proposito: solo qualche esperienza termica tra cloruro e carbonato potassico fu compiuta da H. Brearley e F. C. Moorwond (¹) che tracciarono la curva di cristallizzazione primaria di questo sistema.

Le esperienze vennero eseguite fondendo le miscele saline (15 gr.) in crogiuolo di platino in forno a resistenza di filo di nichel.

Le temperature di solidificazione dei singoli sali risultarono: $\text{NaFl } 1000^\circ$, $\text{KFl } 855^\circ$, $\text{NaCl } 808^\circ$, $\text{KCl } 774''$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \ 854^\circ$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \ 896^\circ$.

I due carbonati puri subiscono una trasformazione, a 430° il Na_2CO_3 , a 405° il K_2CO_3 : essa avviene con lievissimo sviluppo di calore, e non si lascia scorgere nelle miscele anche nelle più ricche in carbonato.

Delle temperature di solidificazione e di trasformazione di questi sali, in raffronto anche con i dati di altri sperimentatori, ho detto in Note precedenti.

(¹) Metallurgie, IV, 379 (1907).

1. NaFl-Na₂CO₃.

I due sali non danno alcun composto e non sono miscibili allo stato solido nemmeno a temperature elevate.

TABELLA I.

% in peso NaFl	% molecolare NaFl	Inizio di cristallizzaz.	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	854°	—	—
5.00	11.70	808	684°	50"
10.00	21.88	764	688	90
15.00	30.78	724	690	160
20.00	38.66	—	690	200
28.41	50.00	744	690	180
35.00	57.57	784	690	170
40.00	62.70	815	690	120
50.00	71.60	856	690	110
60.00	79.08	902	685	80
80.00	90.98	956	678	50
90.00	95.78	982	674	20
100	100	1000	—	—

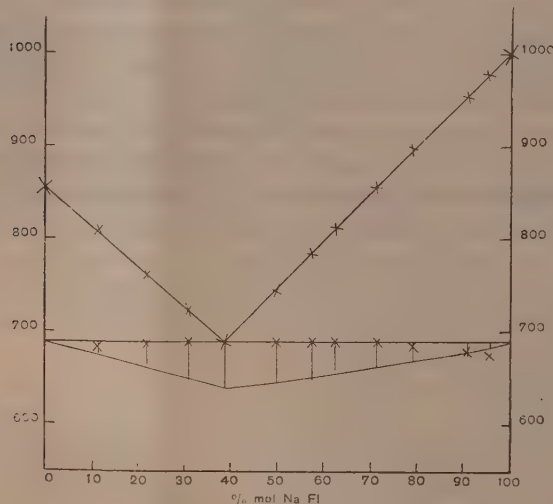


FIG. 1. — NaFl-Na₂CO₃

Le due curve di cristallizzazione primaria s'incontrano in un punto eutettico a circa 39 % mol. NaFl: l'arresto eutettico fu nettamente osservato in tutte le miscele studiate.

Le miscele a 38.66, 50, 62.70 % mol. NaFl vennero seguite nel raffreddamento fino a 200° senza notare alcuna variazione termica indicante la eventuale formazione di composti in seno alla massa solida.

2. KFl-K₂CO₃.

La curva di cristallizzazione del carbonato scende dalla temperatura di solidificazione di questo sale, 896°, a una temperatura eutettica, 688°, a circa 46 % mol. KFl: analogamente, quella del fluoruro, da 855° a 682° a circa 60 % mol. KFl.

Nell'intervallo da 46 a 60 % mol. KFl le miscele solidificano tutte completamente con un lungo arresto ad una temperatura che varia da 688° a 682°: in questo intervallo esiste un composto stabile che con i componenti dà due eutettici la cui temperatura di solidificazione è all'incirca quella del composto stesso.

TABELLA II.

% in peso KFl	% molecolare KFl	Inizio di cristallizzaz.	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	896°	—	—
5.00	11.12	852	678°	40''
10.00	20.89	812	684	70
15.00	29.54	768	688	90
20.00	37.26	735	688	140
25.00	44.20	—	688	220
29.62	50.00	688	—	—
32.50	53.36	688	—	—
35.00	56.13	686	—	—
40.00	61.30	—	682	230
50.00	70.38	722	682	150
60.00	78.08	768	682	90
75.00	87.70	812	682	60
90.00	95.53	840	680	30
100	100	855	—	—

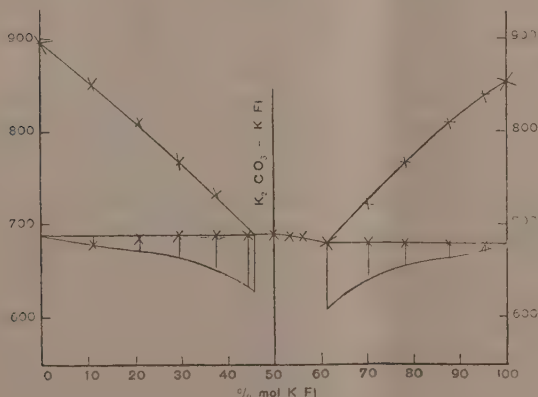


FIG. 2. — KFl-K₂CO₃

L'esistenza del composto, oltre che dalle curve di cristallizzazione del carbonato e del fluoruro e dal fatto che le temperature eutettiche dalla parte del carbonato sono sempre più elevate che non dalla parte del fluoruro, è confermata dall'aspetto delle masse solidificate. Le miscele da 0 a 50 % molecole K Fl solidificate sono costituite da una massa limpida trasparente, mentre le miscele da 50 a 100 %, mol. K Fl solidificano in una massa torbida bianca lattiginosa: questo fatto, oltre che confermare la formazione del composto tra fluoruro e carbonato potassico e ne indica la sua composizione a 50 % mol.: $\text{K Fl-K}_2\text{CO}_3$.

Questo composto, come abbiamo visto, non si forma tra i sali sodici per solidificazione delle masse fuse; infatti la miscela a 50 % mol. ha un inizio di cristallizzazione a una temperatura che giace sulla curva di solidificazione del fluoruro, e un arresto alla temperatura dell'eutettico fluoruro-carbonato; nessun'altra variazione termica. Detto composto per i sali sodici potrebbe formarsi a temperature inferiori lentamente con debole variazione termica, poichè, come ho fatto osservare, nella massa solida non si ha alcun apprezzabile sviluppo di calore.

3. $\text{Na Cl-Na}_2\text{CO}_3$.

I due sali non danno composti, e la loro miscibilità allo stato solido è praticamente nulla anche ad alta temperatura. Le temperature di cristallizzazione primaria costituiscono due rette che s'incontrano in un punto eutettico a 636° a 59 % mol. Na Cl.

Nessuna variazione termica venne osservata in seno alle masse solide seguendo il raffreddamento sino a 200° per le miscele al 37.68.50. 64.46 % mol. Na Cl.

TABELLA III.

% in peso Na Cl	% molecolare Na Cl	Inizio di cristallizzaz.	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	854°	—	—
5.00	8.71	828	626°	50"
12.50	20.58	780	632	80
25.00	37.68	710	634	160
35.54	50.00	670	636	190
44.00	58.76	—	636	210
50.00	64.46	662	636	170
60.00	73.12	702	636	150
70.00	80.88	728	632	90
90.00	94.28	785	632	40
100	100	808	—	—

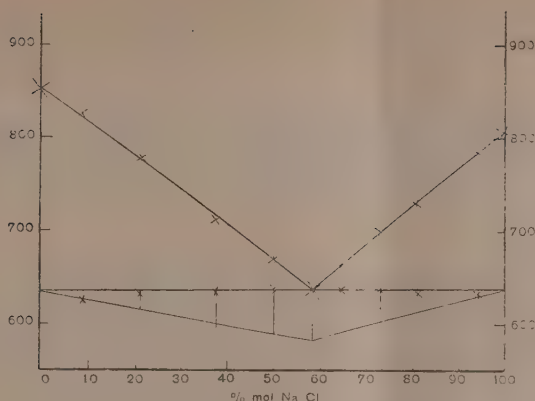


FIG. 3. — $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$

4. $\text{KCl} - \text{K}_2\text{CO}_3$.

Il sistema è molto analogo al precedente: la temperatura eutettica è 636° ; la concentrazione dell'eutettico è 65 % mol. KCl .

Il raffreddamento delle miscele a 44.26 . 50 , 64.96 % mol. KCl venne seguito fino a 200° , ma anche in questo sistema non fu osservata alcuna ulteriore variazione termica.

TABELLA IV.

% in peso KCl	% molecolare KCl	Inizio di cristallizzaz.	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	896°	—	—
5.00	8.89	866	626°	30''
15.00	24.65	804	632	70
20.00	31.67	778	634	90
30.00	44.26	724	635	120
35.04	50.00	698	636	140
50.00	64.96	—	636	180
60.00	73.55	660	636	120
75.00	84.76	715	635	80
90.00	94.35	750	632	60
100	100	774	—	—

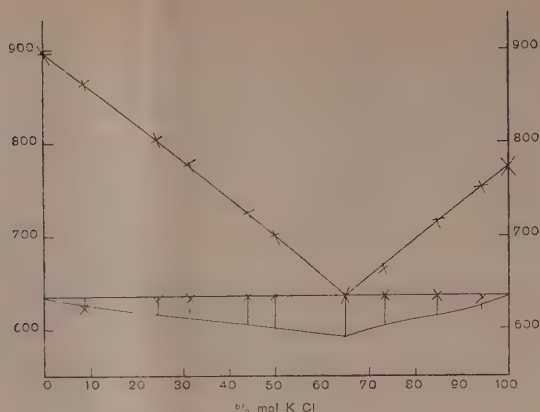


Fig. 4. — KCl-K₂CO₃.

CONCLUSIONI.

Queste ricerche mostrano che delle coppie NaF·Na₂CO₃, KF·K₂CO₃, NaCl·Na₂CO₃, KCl·K₂CO₃, solo fluoruro e carbonato potassico per solidificazione delle miscele fuse formano un composto in rapporti equimolecolari: il corrispondente composto sodico in queste condizioni non si forma perchè il fluoruro e il carbonato di sodio solidificano dalle miscele fuse in miscuglio eutettico.

Si nota perciò una diversità di comportamento dei fluoruri verso i carbonati e verso i solfati, poichè tra fluoruri e solfati si forma un composto stabile in rapporti equimolecolari sia tra i sali sodici, tra i sali potassici; tra fluoruri e carbonati, al contrario, solo tra i sali potassici. Nella formazione di questi composti con i fluoruri ha quindi influenza tanto la natura dell'acido, quanto quella della base.

Tra cloruri e carbonati, di sodio e di potassio, non si ha formazione di composti alla solidificazione, ma un semplice eutettico in accordo con il comportamento tra i corrispondenti cloruri e solfati.

Oltre il fluocarbonato dei metalli delle terre rare, RFl₃·R₂(CO₃)₃ (R = Ce, La, ecc.), che si trova in natura (*bastnesite*), è specialmente degno di nota il clorocarbonato di piombo: PbCl₂·PbCO₃; questo sale doppio, che non si può ottenere per solidificazione delle masse fuse, esiste in natura (*fosgenite*) e si può preparare artificialmente per altra via. Analogamente a quanto fu visto per il cloruro e l'ortofosfato, e a differenza di quanto accade per i sali alcalini, il cloruro e il carbonato di piombo formano un sale doppio; i suoi limiti di stabilità però non si possono fissare e confrontare a quelli di altri composti derivanti da sali che non si scompongono per fusione.

Chimica. — *Solfati anidri* (CdSO_4 con Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4).
Nota VII di G. CALCAGNI e D. MAROTTA, presentata dal Socio
PATERNÒ ⁽¹⁾.

Il solfato di cadmio forma i seguenti sali doppi con i solfati alcalini:

$\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in cristalli monoclini stabili all'aria, che perdono acqua, ammoniaca e acido solforico innalzando la temperatura, fu preparato da Schiff e Hauer; questi ottenne anche, in piccoli cristalli, $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁾.

$\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ottenne L. E. Tutton in cristalli monoclini da soluzioni equimolecolari dei componenti. L'identico sale con Rb_2SO_4 fu ottenuto in modo simile da A. E. Tutton ⁽³⁾.

Il solfato di potassio con il solfato di cadmio dà sali doppi con numero diverso di molecole di H_2O di cristallizzazione: con $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ von Hauer ⁽⁴⁾ ottenne in cristalli monoclini e in cristalli triclini $\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; inoltre da Wyrouboff ⁽⁵⁾ è menzionato un solfato doppio di K e Cd con $4\text{H}_2\text{O}$.

Il solfato di cadmio forma infine solfati doppi anche con MgSO_4 con 6 e 14 H_2O ; con CaSO_4 forma la cadmio-polialite $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁶⁾.

Il solfato di cadmio si trova idrato con $1, \frac{4}{3}, \frac{5}{2}, \frac{8}{3}, 3, 4, 7\text{H}_2\text{O}$; anidro cristallizza in prismi ortorombici.

Il punto di fusione di CdSO_4 fu determinato da Ruff e Plato e fu trovato a 1000° ⁽⁷⁾. Anche noi abbiamo trovato la stessa temperatura pel punto di fusione; ma a 820° , sulle curve di riscaldamento e di raffreddamento, che di CdSO_4 abbiamo descritte, si osserva un effetto termico molto più notevole di quello corrispondente al punto di fusione (il quale è molto tenue).

Questo secondo arresto della caduta della temperatura è dovuto necessariamente ad una trasformazione del CdSO_4 ; esso si osserva anche in alcuni miscugli più ricchi in CdSO_4 , ma a temperatura sempre più bassa. Poco al disopra di 1000° si decompone rapidamente.

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1913.

⁽²⁾ Wien. Akad., Ber. 15, 23.

⁽³⁾ Zeit. f. Kryst. 21, 557 e 559 (1893).

⁽⁴⁾ Pogg. 138, 176.

⁽⁵⁾ Zeit. f. Kryst. 22, 192 (1894).

⁽⁶⁾ J. D'Aus-Ber. d. d. ch. Gesel. 41, 1777 (1908).

⁽⁷⁾ Ber. d. d. ch. Gesell. 36, 2357 (1903).

Il solfato di cadmio si comporta con i solfati di sodio e di potassio come il solfato di magnesio, formando perfino gli stessi composti; del resto il Cd nel sistema periodico è proprio sotto Mg, il che indica che le sue proprietà sono più analoghe a quelle di questo elemento che non a quelle degli altri elementi del secondo gruppo.

Gli apparecchi adoperati, le condizioni sperimentali e le norme osservate sono identiche a quelle indicate nei precedenti lavori.

Sistema $\text{CdSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$.

I risultati sono raccolti nella tabella I e diagramma fig. 1.

TABELLA I.

Li_2SO_4 % in peso	CdSO_4 % in peso	Mol. % Li_2SO_4	Mol. % CdSO_4	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temper. di trasformazione dei due componenti e loro miscele
100	0	100,00	0	856°	—	585°
95	5	97,29	2,71	832	—	575
90	10	94,46	5,54	811	551	570
85	15	91,30	8,70	786	551	575
80	20	88,34	11,66	756	551	570
75	25	85,14	14,96	716	556	580
70	30	81,54	18,46	671	556	570
65	35	77,85	22,15	631	551	570
60	40	73,96	26,04	586	551	575
58	42	72,34	27,66	563	551	—
55	45	69,88	30,12	—	551	—
53	47	68,10	31,90	—	551	—
50	50	65,44	34,56	566	551	—
45	55	60,76	39,24	591	551	575
40	60	55,80	44,20	616	551	—
35	65	50,49	49,51	656	551	—
30	70	44,80	55,20	711	546	—
25	75	38,70	61,30	761	546	—
20	80	32,13	67,87	811	551	—
15	85	24,77	75,23	861	551	—
10	90	17,40	82,60	—	541	—
0	100	0	100,00	1000	—	820

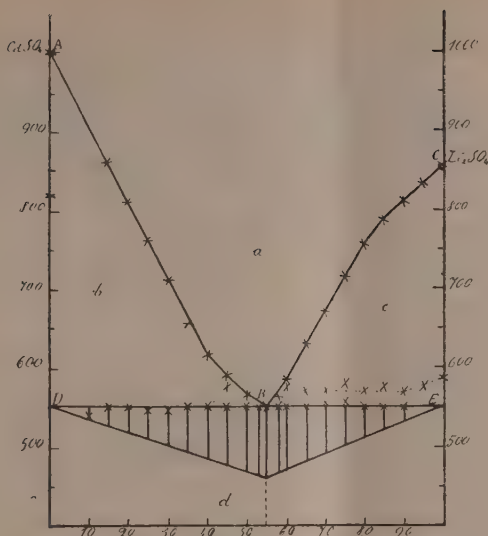


FIG. 1.

Il solfato di litio con quello di cadmio si comporta come con gli altri solfati di metalli bivalenti finora descritti. La curva di fusione di questo sistema ABC è semplicissima; essa consta di due rami discendenti dai punti di fusione dei componenti, che si tagliano nel punto eutettico alla concentrazione di 55 % Li_2SO_4 e 45 % CdSO_4 .

La temperatura eutettica, 551°, che comparisce in tutti i miscugli con notevolissime fermate, è al disotto di quella di trasformazione, i cui punti nella figura sono riuniti da una tratteggiata. Le durate delle fermate sono in generale funzione lineare della concentrazione; in alcune curve non si è potuto osservare la lunghezza dell'arresto per la vicinanza degli effetti termici.

Quindi il diagramma risulta diviso nel seguente modo:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea.
- b) " d'equilibrio tra fase liquida omogenea e CdSO_4 primario
- c) " " " " " e Li_2SO_4 " "
- d) " d'esistenza della fase solida $\beta\text{-CdSO}_4 + \beta\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

Sistema $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.

I risultati sono raccolti nella tabella II e nel diagramma fig. 2.

Le reazioni che si svolgono in questo sistema tra i due componenti allo stato solido sono molte complicate e numerose; a questo si aggiunga la circostanza sfavorevole della tennità degli effetti termici, e ci si potrà facilmente persuadere delle difficoltà incontrate nella descrizione del corrispondente diagramma.

TABELLA II.

Na_2SO_4 % in peso	CdSO_4 % in peso	Mol. % Na_2SO_4	Mol. % CdSO_4	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutetica	Temp. di decompo- sizione delle solu- zioni solide	Temperatura formazione di $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$	Temperatura formazione di $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	Temperatura trasformazione di $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	Temperatura formazione di $3\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	Temperatura trasformazione di $3\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	Temp. trasform. dei due componenti e loro miscele
100	0	100,00	0	887°	—	—	—	—	—	—	—	235
95	5	96,54	3,46	897	—	266°	—	—	—	—	—	224
90	10	92,96	7,04	896	—	—	—	—	—	—	—	—
87	13	90,78	9,22	894	—	346	—	—	—	—	—	224
85	15	89,27	10,73	895	—	371	—	—	—	—	—	—
82	18	86,99	13,01	893	—	—	346°	—	—	—	—	—
80	20	85,45	14,55	891	—	—	351	—	—	—	—	—
75	25	81,48	18,52	876	—	421	351	—	—	—	—	224
70	30	77,39	22,61	861	—	466	361	—	—	—	—	224
67,16	32,84	74,99	25,01	851	—	491	351	—	—	—	—	219
65	35	73,14	26,86	846	—	501	346	—	—	—	—	—
60	40	68,75	31,25	816	—	541	361	—	—	—	—	—
55	45	64,19	35,81	796	—	581	—	536°	—	—	—	—
50	50	59,46	40,54	766	—	611	—	536	416°	—	—	224
45	55	54,55	45,45	731	—	—	—	536	466	—	—	—
40	60	49,43	50,57	696	681	—	—	551	496	—	—	224
37	63	46,28	53,72	—	681	—	—	551	491	—	—	—
35	65	44,12	55,88	686	681	—	—	551	491	—	—	—
32	68	40,83	59,17	716	681	—	—	551	496	—	—	—
30	70	38,60	61,40	726	686	—	—	—	500	—	—	—
28	72	36,32	63,68	736	676	—	—	541	496	—	—	—
25	75	32,83	67,17	736	—	—	—	—	481	—	—	—
23	77	30,47	69,53	746	—	—	—	—	—	—	456°	224
21	79	28,05	71,95	—	—	—	—	—	—	741°	446	—
20	80	26,83	73,17	786	—	—	—	—	—	746	456	—
19	81	25,59	74,41	796	—	—	—	—	—	746	461	—
17	83	23,11	76,89	816	—	—	—	—	—	736	456	—
15	85	20,56	79,44	—	—	—	—	—	—	746	446	—
10	90	14,00	86,00	886	—	—	—	—	—	741	436	—
0	100	0	100,00	1000	—	—	—	—	—	—	—	820

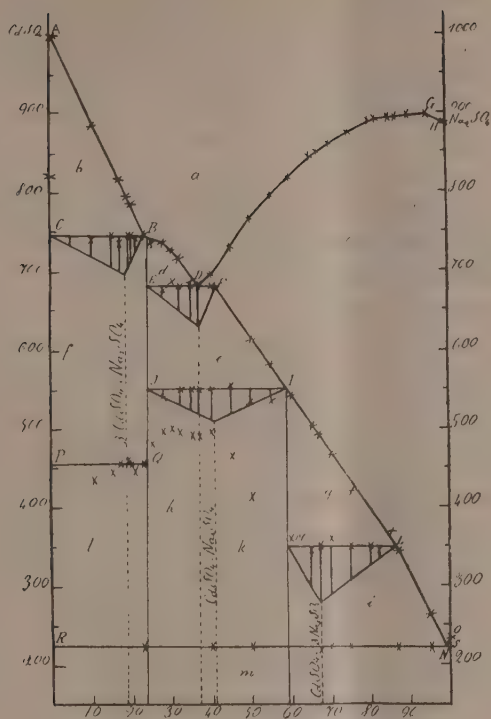


FIG. 2.

Le Chatelier ⁽¹⁾ ha descritto questo sistema, ma di esso ha dato soltanto la curva di fusione, che presenta un massimo a $\frac{2}{3}$ dell'ascissa, cioè corrispondente al composto $2 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Esso differisce perciò completamente da quello dato da noi.

La curva di fusione ABDGH presenta un massimo, un minimo e un gomito. Il massimo apparisce nel campo delle soluzioni solide alla concentrazione di circa 95 % Na_2SO_4 ; esso non corrisponde ad alcun composto, come abbiamo già fatto notare in precedenti casi simili. Il limite del campo dei cristalli misti è dato dalla concentrazione 41 % ca. Na_2SO_4 , la quale forma un eutettico col composto $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, che si decompone al di sopra della temperatura di 746°. Nel punto D, a 681°, si trova l'eutettico che corrisponde alle concentrazioni di 37 % Na_2SO_4 e 63 % CdSO_4 e si estende fino al miscuglio corrispondente al gomito. Dal punto D la curva risale, e alla concentrazione 23 % ca. Na_2SO_4 e alla temperatura di 746° presenta

⁽¹⁾ Ann. des mines, serie 9, T. 11, 209 (1897).

un gomito. I miscugli successivi non presentano la fermata eutettica, ma tutti una fermata quasi alla stessa temperatura, e la durata di queste fermate presenta un massimo alle concentrazioni 18,52 % Na_2SO_4 e 81,48 % CdSO_4 . Questo dimostra in modo indiscutibile l'esistenza del composto



Come prova indiretta della sua formazione può servire il fatto che nel sistema $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, descritto da A. S. Ginsberg ⁽¹⁾, si forma nelle stesse condizioni il composto dello stesso tipo: $3 \text{ MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Dal punto B parte l'ultimo tratto rettilineo della curva di fusione, in cui si separa primario CdSO_4 puro.

Lungo la curva FILNO si decompongono le soluzioni solide con formazione di altri composti e della modificazione β di Na_2SO_4 .

Tra le concentrazioni 23 % e 59 % circa Na_2SO_4 , alla temperatura di 551° si trova una serie di punti di fermata riuniti sulla linea JI. Lungo FI si separa il sale $3 \text{ CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, ma alla temperatura di quasi 551° la soluzione solida I reagisce col suddetto composto formando l'altro sale $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, tipo glauberite. La prova diretta della sua esistenza è fornita dal fatto che la massima fermata a questa temperatura l'ha la massa fusa con 40 % Na_2SO_4 e 60 % CdSO_4 ; le percentuali corrispondenti al composto sono 40,54 % Na_2SO_4 e 59,46 % CdSO_4 . Inoltre, a temper. un poco più bassa, verso 496°, si trova un'altra serie di punti di fermata, alcuni dei quali si scostano molto da questa temperatura: essi, pur non mostrando una grande regolarità nelle durate degli effetti termici, presentano un massimo alla stessa concentrazione suindicata. Questo fatto ci induce ad ammettere che il composto $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ passi in una modificazione β : ciò costituisce una seconda prova diretta della sua esistenza. Come prova indiretta può servire il fatto che esso è un tipo di composto, glauberite, frequente e ben determinato.

A temperatura di poco inferiore, di circa 40°, si trova tra 23 % e 0 % Na_2SO_4 un'altra serie di punti sulla retta PQ, che deve necessariamente corrispondere ad una modificazione β del composto $3 \text{ CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$: il che conferma anche la sua esistenza. Siamo arrivati a questa conclusione, cioè ad ammettere una trasformazione di quest'ultimo composto, non solo per il salto brusco di temperatura (da 496° a 456°), ma anche perchè la massima fermata alla temperatura di 456° ca. si è osservata nei miscugli vicini alla concentrazione del composto.

Tra le concentrazioni 59 % e 86 % Na_2SO_4 si osserva un'altra serie di punti di fermata alla temperatura di 351° ca., con un massimo di durata nella massa fusa 67,16 % Na_2SO_4 e 32,84 % CdSO_4 , percentuali che cor-

⁽¹⁾ Zeit. f. anorg. Ch. 61, 122.

rispondono al composto, tipo vanthoffite, $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$. È inutile di ripetere qui ciò che su questo frequente tipo di composto si è detto nei lavori precedenti, per dimostrare la sua esistenza.

Lungo la LN le soluzioni solide si decompongono con separazione di quest'ultimo composto fino alla trasformazione di Na_2SO_4 .

Da quanto si è detto, si conclude che il diagramma risulta delle seguenti parti:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e CdSO_4 primario;
- c) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e soluzioni solide;
- d) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- e) campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- f) campo di contemporanea esistenza di $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e CdSO_4 solidi;
- g) campo d'equilibrio tra soluz. solide c e il composto $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- h) campo di contemporanea esistenza delle modificazioni β di $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e di $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- i) campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- k) campo di contemporanea esistenza delle modificazioni β di $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e di $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- l) campo di contemporanea esistenza della modificazione β di $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e di CdSO_4 ;
- m) campo di contemporanea esistenza dei composti e dei due componenti nelle modificazioni β .

Chimica-fisica. — *Sul calore di formazione dei composti organici di addizione.* III. *Racemati* (canfore e canforossime) ⁽¹⁾. Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

I risultati esposti nella Nota precedente ⁽³⁾ sui tartrati metilici, permettono di farsi un'idea sulla entità della reazione che porta alla formazione di composti racemici, là dove i racemi, come nel caso in questione, sono capaci di esistere alle condizioni ordinarie. Qui mi propongo di riferire su ulteriori ricerche eseguite sulle canfore e sulle loro ossime, il che ci offrirà il modo di porre a confronto due casi essenzialmente diversi, in quanto che, mentre per le canfore non è nota finora l'esistenza di un composto racemico

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 3 ottobre 1913.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, vol. XXII, 2°, pag. 328, 1913.

ad alta, nè a bassa temperatura, per le canforossime ne è nota non solo l'esistenza, ma anche il limite superiore di essa (103°), come risulta dal già citato lavoro di Adriani ⁽¹⁾.

Noi abbiamo dunque, seguendo lo stesso metodo, determinato anzitutto i calori di soluzione delle sostanze attive e dei prodotti inattivi, che ne risultano per l'unione degli isomeri ottici. Per le canforossime, che danno un vero racemo, abbiamo anche constatato l'assenza di reazione quando si uniscono soluzioni diluite delle due forme attive; vi aggiunti in fine lo studio degli equilibri, che si stabiliscono in soluzione alcoolica acquosa satura, in presenza di quantità variabili dei componenti allo stato solido.

CANFORE. — Tanto la *d*-canfora ordinaria (Laurinee) quanto la canfora levogira (dalla Matricaria: Schimmel) furono purificate per ripetute cristallizzazioni da miscela di acqua ed alcool, fino ad avere un identico punto di fusione, un aspetto perfettamente omogeneo, ed eguale e contrario potere rotatorio.

Calore di soluzione della η -canfora ($m = 152$; temp. amb. $19^{\circ},8$):

d-canfora gr. 6,717; alcool assol. gr. 349,3.

Equivalente del sistema = $189,4$; $\Delta t = -0^{\circ},353$.

Calore di soluzione molecolare = -1513 cal.

*Calore di soluzione della *l*-canfora* ($m = 152$; temp. amb. $19^{\circ},8$):

l-canfora gr. 6,717; alcool assol. gr. 349,5.

Equivalente del sistema = $189^{\circ},2$; $\Delta t = -0^{\circ},357$.

Calore di soluzione molecolare = -1528 cal.

Calore di soluzione della miscela inattiva, ottenuta ricristallizzando insieme da etere di petrolio le due canfore, prese in quantità eguale (temp. amb. $20^{\circ},2$):

d-canfora gr. 3,3585 }
l-canfora gr. 3,3585 } ; alcool assol. gr. 349,2.

Equivalente del sistema = $189,0$; $\Delta t = -0^{\circ},356$.

Calore di soluzione molecolare della miscela = -1523 cal.

Calore di soluzione della miscela inattiva, ottenuta fondendo insieme le due canfore in eguale quantità e lasciando ricristallizzare (temp. amb. $20^{\circ},0$):

d-canfora gr. 3,3585 }
l-canfora gr. 3,3585 } ; alcool assol. gr. 349,7.

Equivalente del sistema = $189,4$; $\Delta t = -0^{\circ},364$.

Calore di soluzione molecolare della miscela = -1560 cal.

(¹) Zeitschr. f. phys. Chem., 33, pag. 469, (1900).

La differenza tra il calore di soluzione delle forme attive e il calore di soluzione del conglomerato inattivo, che ne risulta, si mostra dunque assai piccola e tale da potersi far rientrare nei limiti degli errori di sperimento; ciò serve ad avvalorare la supposizione che un composto racemico vero e proprio per le canfore non esista neanche a temperatura ordinaria. Ed invero, se una unione esistesse tra i due isomeri, essa dovrebbe essere estremamente debole, se in tal guisa essa non è apprezzabile.

A complemento di ciò ed al fine di stabilire la eventuale esistenza di cristalli misti nella miscela delle due canfore, fu studiato al polarimetro l'equilibrio che si stabilisce nelle soluzioni alcoolico-acquose sature, in presenza delle due fasi attive solide, in proporzione variabile. Come risulta dal riassunto sottoriportato, si osserva che, quando al corpo di fondo, contenente i due stereoisomeri, si aggiungono quantità crescenti di uno di essi e si agita ogni volta a lungo in termostato sino a completo equilibrio, l'attività ottica della fase liquida decantata aumenta pure costantemente, il che indica la esistenza di una curva continua di solubilità corrispondente ad una successione di equilibri bivarianti. Data la difficoltà di eseguire esatte determinazioni di concentrazione, per soluzioni di sostanze a tensione di vapore rilevante come sono le canfore, mi sono limitato alla determinazione del potere rotatorio delle stesse soluzioni, dopo raggiunto l'equilibrio a temperatura fissa (19°). Il solvente adoperato consisteva in una miscela a volumi eguali di alcool assoluto ed acqua distillata; in 100 cc. di questa miscela si disciolgono, a temperatura ordinaria, circa 7 grammi di miscela a quantità eguali. Si procedette in modo da aver sempre presenti in fase solida entrambi i componenti:

Quant. delle due canfore adoperate con 100 cc. di solvente		α osservato (tubo di 20 cm.).
<i>d</i>	<i>l</i>	
5	5	0°,0
10	5	+ 1,20
15	5	+ 1,55
20	5	+ 1,84
25	5	+ 2,45
30	5	+ 2,85
35	5	+ 3,15

Errore massimo $\pm 0^\circ,15$, come risulta da alcune determinazioni eseguite su uno stesso sistema.

Per maggior sicurezza, l'esperienza fu eseguita anche facendo variare le quantità dell'isomero levogiro di fronte a quello destrogiro. Con questa determinazione si viene ad escludere che la deviazione possa esser causata da una qualche sostanza estranea, la cui presenza sfuggisse agli altri metodi analitici.

Il risultato è uguale:

Quant. delle due canfore adoperate con 100 cc. di solvente		α osservato (tubo di 20 cm).
<i>l</i>	<i>d</i>	
5	5	0°,0
10	5	— 1,10
15	5	— 1,50
20	5	— 1,90
25	5	— 2,45

L'aumento del potere rotatorio della soluzione è dunque, nei due casi, certo: e precisamente ad ogni nuova aggiunta dell'isomero attivo si stabilisce un nuovo equilibrio, ciò che non potrebbe aver luogo se i due componenti attivi non si unissero in un modo, o nell'altro, dando luogo ad una nuova fase solida di natura speciale — e quindi di solubilità diversa dai componenti — e sottraendo così alla soluzione quello dei due componenti che ha segno opposto all'isomero aggiunto in eccesso. Restava da decidere se questa nuova fase dovesse considerarsi come un composto di natura racemica, o non piuttosto come una *soluzione solida* (fase a composizione variabile). Ma poichè l'andamento del potere rotatorio della fase liquida, entro i limiti a bastanza estesi dell'esperienza, è continuo e non si raggiunge un massimo, come avviene per sostanze che formano un vero racemo (vedi appresso per le canforossime), ci si può ritenere autorizzati ad ammettere per la miscela di canfore cristalline l'esistenza della soluzione solida a temperatura ordinaria. Si tratterebbe cioè di un caso di pseudoracemia.

Nè più dirsi che ciò sia in contraddizione con i dati termochimici, in quanto che non è sempre condizione necessaria alla formazione della soluzione solida un rilevante effetto termico.

CANFOROSSIME. — La canforossima levogira, dalla *l*-canfora, fu ricristallizzata da ligroina e da alcool acquoso. La canforossima destrogira della *l*-canfora fu preparata seguendo la comoda prescrizione di Angeli e Rimini ⁽¹⁾, che fornisce con la massima facilità e rapidità il miglior rendimento. Anche essa fu ricristallizzata da etere di petrolio e da miscela alcoolico-acquosa al fine di sbarazzarla dalle piccole quantità di canfora rimasta, che ne deprimono alquanto il potere rotatorio. La miscela delle due canforossime così ottenute non presentava in soluzione il più piccolo potere rotatorio. Il punto di fusione di entrambe era a 118°,2 (n. c.).

⁽¹⁾ Gazz. chim. it., XXVI, 2°, pag. 35 (1896).

Mescolanza in soluzione alcoolica diluita (temp. amb. 20°,0):

d-canforossima gr. 3,5525 in alcool assol. gr. 174,

l-canforossima gr. 3,5525 in alcool assol. gr. 174.

$$t_a = 2^{\circ},036$$

$$t_b = 1^{\circ},730$$

$$t = 1^{\circ},896;$$

da cui si ottiene:

$$Q = + 3,98 \text{ cal.},$$

quantità trascurabile; il che indica assenza di reazione tra i due componenti in soluzione diluita (come per i tartrati metilici).

Calore di soluzione molecolare della canforossima dalla d-canfora ($m = 167$; temp. amb. 20°,0):

1) Canforossima gr. 6,7700; alcool assol. gr. 348,2.

Equivalente del sistema = 188,3; $\Delta t = - 0^{\circ},650$.

Calore di soluzione della canforossima levogira = $- 3019$ cal.

2) Canforossima gr. 6,7720; alcool assol. gr. 349,2.

Equivalente del sistema 189,3; $\Delta t = 0^{\circ},650$.

Calore di soluzione della canforossima levogira = $- 3034$ cal.

Calore di soluzione molecolare della canforossima dalla l-canfora ($m = 167$; temp. amb. = 20°,2):

Canforossima gr. 6,7720; alcool assol. gr. 349,6.

Equivalente del sistema = 189,2; $\Delta t = - 0^{\circ},654$.

Calore di soluzione della canforossima destrogira = $- 3051$ cal.

Calore di soluzione della miscela delle due canforossime (temperatura amb. 20°,0):

1) *d*-canforossima gr. 3,5525 }
l-canforossima gr. 3,5525 } alcool assol. gr. 348,0,

Equivalente del sistema = 188,7; $\Delta t = - 0^{\circ},677$.

Calore di soluzione della miscela = $- 3030$ cal.

2) *d*-canforossima gr. 3,3860 }
l-canforossima gr. 3,3860 } alcool assol. gr. 349,0.

Equivalente del sistema 189,1; $\Delta t = - 0^{\circ},650$.

Calore molecolare di soluzione = $- 3075$ cal.

La media delle cinque determinazioni dà un valore di 3042 cal.

Calore di soluzione della canforossima racemica ($m = 334$: cristallizzata da ligroina in grossi cristalli trasparenti, molto bene formati: temp. amb. 20°,0):

r-canforossima gr. 6,7050; alcool assol. gr. 349,2.

Equivalente del sistema 188,4; $\Delta t = - 0^{\circ},736$.

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) = $- 6907$ cal.

Se da questo valore si sottrae il calore di soluzione delle due molecole componenti ($2 \times 3042 = 6084$), si ottiene un valore di 823 cal. circa, che rappresenta il *calore di combinazione delle due molecole attive*, per la formazione esoterma del composto racemico.

Ho eseguito inoltre una determinazione del calore di soluzione del racemo dopo averlo portato a temperature superiori al punto di fusione e raffreddando bruscamente la massa fusa, per provocarne una rapida cristallizzazione. Come fu detto sopra, le esperienze di Adriani fissano, mediante l'analisi termica, come limite massimo di esistenza della canforossima racemica la temperatura di 103°: era quindi da prevedersi che, raffreddando rapidamente la massa fusa, si potesse impedire almeno parzialmente, per un processo di tempera, la ricombinazione dei componenti, così da ottenere un conglomerato solido diverso dalla vera canforossima racemica. Una misura diretta ed immediata del calore di soluzione molecolare di questo prodotto diede il seguente risultato:

Massa cristallina temperata gr. 6,7422; alcool assol. gr. 350.0 (temp. amb. 22°,0).

Equivalenti del sistema 189,5; $\Delta t = -0,693$.

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) = — 6512 cal.

La differenza tra questo valore e quello ottenuto con la canforossima racema è di — 395 cal., anziché di — 823 cal.; la interpretazione più plausibile, che questa diversità suggerisce, sarebbe che una metà circa del prodotto, scisso ad elevata temperatura, abbia potuto ricombinarsi durante il raffreddamento della massa. È poi verosimile che dopo un certo tempo — e, meglio, per azione di un leggero riscaldamento — la massa solida si trasformi più o meno rapidamente nel composto racemico, per combinazione completa dei due isomeri.

Come per le canfore, così anche per le canforossime ho seguito nel termostato gli equilibri che si stabiliscono in soluzione acquoso-alcoolica, in presenza di quantità variabili delle due fasi solide attive. Dal seguente specchietto risulta subito nettamente che il limite di massima concentrazione del componente attivo, successivamente addizionato, si raggiunge rapidamente: conseguenza necessaria, questa, della formazione del composto racemico. Qui ci troviamo dunque nel caso rappresentato da una curva di solubilità discontinua, che presenta un massimo corrispondente alla composizione racemica della fase solida, e due eutectici in posizione simmetrica coesistenti con le soluzioni di eguale ed opposto potere rotatorio ⁽¹⁾.

Come solvente si adoperò una miscela di acqua ed alcool assol. (60:40 cc.); in 100 cc. di tale solvente si disciolgono circa 7 grammi di canforossima

⁽¹⁾ Ved. Roozeboom, Ber. d. d. chem. Ges., XXXIII, pag. 537 (1900), e Bruni, Gazz. chim. it., XXX, 1°, pag. 35 (1900).

racemica. Questo corpo dà, in tale solvente, più facilmente soluzioni soprassature, che non le canfore. L'equilibrio si raggiunge quindi più lentamente; ma è poi più stabile alle oscillazioni di temperatura, ciò che permette maggior esattezza nelle determinazioni polarimetriche.

Quant. delle due canforossime adoperate con 100 cc. di solvente		α osservato (tubo di 20 cm.).
5	5	0°,0
10	5	+ 3,10
15	5	+ 4,49
20	5	+ 4,49
25	5	+ 4,49

CONCLUSIONE.

Da quanto fu sopra esposto risulta che la determinazione di confronto del calore di soluzione (in soluzione diluita) di antipodi ottici e delle loro miscele inattive, oltre a dare un'idea dell'affinità che lega, nei racemi, i due componenti attivi, può anche aggiungere un criterio sulla esistenza, o meno, del composto racemico allo stato solido, o liquido, specialmente quando a queste determinazioni si associ lo studio degli equilibri che si stabiliscono in soluzione satura in un dato solvente, essendo presenti tutte le fasi solide relative, che possono coesistere.

Matematica. — *Sulle corrispondenze algebriche fra i punti di una curva algebrica.* Nota I di CARLO ROSATI, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO ⁽¹⁾.

Nel presente lavoro (Note I e II), applicando il classico risultato di Hurwitz ⁽²⁾ sulla base del sistema di corrispondenze fra i punti di una curva algebrica, si stabilisce una rappresentazione delle medesime sui punti razionali di uno spazio lineare, e si danno alcune interpretazioni di certi legami che possono sussistere fra le corrispondenze stesse.

§ 1.

1. Date due curve C_1, C_2 , di generi p_1, p_2 , distinte o sovrapposte, una stessa lettera indicherà tanto una corrispondenza fra i loro punti, quanto la curva che la rappresenta sulla superficie F , con due fasci unisecantisi $\{K_x\}, \{K_y\}$,

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 17 ottobre 1913.

⁽²⁾ Hurwitz, *Ueber algebraische Correspondenzen und das verallgemeinerte Correspondenzprincip*. Math. Annalen, Bd. 28 (1886).

delle coppie di punti di C_1, C_2 ; e, salvo speciale avvertenza, la corrispondenza potrà essere indifferentemente effettiva o virtuale (di indici positivi, nulli, e negativi).

Ricordiamo che una corrispondenza T a valenza zero ($T \equiv 0$) dà origine su F all'equivalenza lineare $T \equiv T_x + T_y$ in cui T_x e T_y sono i gruppi (anche virtuali) delle K_x e delle K_y uscenti dai punti in cui T è segata da una fissata K_y e da una fissata K_x ⁽¹⁾.

Due corrispondenze si diranno *equivalenti* quando la loro differenza è a valenza zero; *residue*, se è a valenza zero la loro somma.

Si osservi subito che: *Data una corrispondenza virtuale, esistono certo corrispondenze effettive e irriducibili, ad essa equivalenti e residue.*

Sia infatti $A - B$ la curva virtuale immagine della corrispondenza. Se A' indica una qualsiasi curva residua di A , cioè tale che $A + A' \equiv 0$, si costruisca, sommando due convenienti serie lineari contenute nei fasci $\{K_x\}, \{K_y\}$, un sistema lineare così ampio da contenere parzialmente $A' + B$ e da lasciare come residua una curva T irriducibile e priva di punti multipli. Dalle equivalenze $A + A' \equiv 0$, $A' + B + T \equiv 0$, si deduce $T - (A - B) \equiv 0$, cioè T è equivalente ad $A - B$.

Operando analogamente su B si giunge ad una corrispondenza residua.

2. Si può dare, dal punto di vista dell'*analysis situs*, una semplice interpretazione della corrispondenza a valenza zero.

Sia T una corrispondenza (n, ν) effettiva fra i punti delle curve C_1, C_2 . Se un punto x di C_1 descrive un ciclo σ , i punti del gruppo corrispondente G_x si permutano fra loro, ed è chiaro che ciascuna sostituzione circolare in cui si scompone la sostituzione prodotta sui punti di G_x equivale ad un ciclo di C_2 ; la somma dei cicli così ottenuti darà un ciclo σ' che diremo *omologo* di σ per la T . Orbene: *La condizione perchè T sia a valenza zero, è che ogni ciclo di C_1 abbia sempre per omologo in C_2 un ciclo nullo.*

Sia infatti w un integrale di 1^a specie qualsiasi di C_2 , e si consideri la somma $w(y_1) + w(y_2) + \dots + w(y_\nu)$ dei valori che esso assume nei punti di G_x . Essa sarà un integrale di 1^a specie $W(x)$ di C_1 ; e dal fatto che il periodo di W relativo al ciclo σ è uguale al periodo di w relativo all'omologo σ' , segue facilmente l'asserto.

Se il generico gruppo G_x contiene punti multipli, in σ' deve esser contata r volte ogni componente che deriva da una sostituzione ciclica su punti di molteplicità r .

Se poi la T è virtuale, cioè $G_x = G_{x'} - G_{x''}$, basta porre $W(x)$ uguale alla differenza fra le somme dei valori di w nei punti di $G_{x'}$ e di $G_{x''}$; e la proprietà continua a sussistere purchè, nella costruzione di σ' , si muti il

⁽¹⁾ Severi, *Sulle corrispondenze fra i punti di una curva algebrica, e sopra certe classi di superficie*. Memorie della R. Accademia delle Sc. di Torino (2), tom. 54 (1903).

sensu alle componenti che derivano dalla sostituzione prodotta sui punti di $G_{\nu''}$.

Di qui discende che: *Data sopra una curva C di genere p una corrispondenza T a valenza γ , e detto σ' l'omologo per la T di un ciclo arbitrario σ , sarà $\sigma' \equiv -\gamma\sigma$.*

Ritroviamo infine per questa via la seguente proprietà dimostrata recentemente da Severi ⁽¹⁾: *Ogni corrispondenza dipendente dall'identità è a valenza.*

Si supponga, infatti, che l'identità e una corrispondenza T dipendano secondo i numeri l, m ; e indichi σ' l'omologo per la T di un ciclo arbitrario σ . Se σ e σ' sono legati ai $2p$ cicli $\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_{2p}$ di un sistema primitivo dalle relazioni

$$\begin{aligned}\sigma &\equiv r_1 \sigma_1 + r_2 \sigma_2 + \dots + r_{2p} \sigma_{2p} \\ \sigma' &\equiv s_1 \sigma_1 + s_2 \sigma_2 + \dots + s_{2p} \sigma_{2p},\end{aligned}$$

dall'ipotesi fatta discendono le uguaglianze

$$lr_i + ms_i = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, 2p)$$

le quali, poichè gl'interi r_i sono arbitrari, esigono che sia l multiplo di m . Posto allora $l = \gamma m$, esse divengono

$$\gamma r_i + s_i = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, 2p)$$

da cui si deduce che $\sigma' \equiv -\gamma\sigma$, cioè che la T possiede la valenza γ .

3. Diremo *carattere di Castelnuovo* o *carattere Ω* di una corrispondenza T di indici α, β , e grado virtuale ν , la differenza $2\alpha\beta - \nu$.

Dimostriamo ora il seguente

TEOREMA ⁽²⁾. — *Il carattere Ω di una corrispondenza T è ≥ 0 ; ed è nullo allora, e soltanto allora, che la T è a valenza zero.*

Poichè due corrispondenze equivalenti o residue hanno lo stesso carattere Ω ⁽³⁾, per la proprietà del n. 1 potremo supporre che la curva T, im-

⁽¹⁾ Severi, *Sopra alcune proprietà aritmetiche delle corrispondenze fra i punti di una curva algebrica*. Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino, vol. 48 (1912-1913).

⁽²⁾ Il quale è di Severi e trovasi nella sua Nota ultimamente citata. La dimostrazione che egli ne dà è indipendente dal criterio di Castelnuovo, ed è fatta allo scopo di ritrovare per altra via il criterio stesso. Qui mostriamo invece, perchè ciò è più conforme all'indole del nostro lavoro, come ad esso si riduca immediatamente il teorema enunciato.

⁽³⁾ Per due corrispondenze residue $T' T''$ ciò si prova subito, scrivendo l'equivalenza $T' + T'' \equiv (T'_x + T''_x) + (T'_y + T''_y)$, segnando poi i due membri con T' e T'' e confrontando infine le uguaglianze ottenute. Se T' e T'' sono equivalenti, basta osservare che una residua dell'una lo è anche dell'altra.

magine della corrispondenza (α, β) , sia effettiva, irriducibile e priva di punti multipli. Detti ν e ϱ il grado ed il genere virtuale di T (che, in tal caso, è anche effettivo), si ha la relazione ⁽¹⁾

$$2(\varrho - 1) - \nu = 2\beta(p_1 - 1) + 2\alpha(p_2 - 1).$$

Se ora δ e δ' sono i numeri dei contatti di T con le curve dei fasci $\{K_\alpha\}$ $\{K_\beta\}$, dalla considerazione delle involuzioni che su T segano i fasci medesimi, si traggono le uguaglianze

$$2(\varrho - 1) = \delta + 2\beta(p_1 - 1) = \delta' + 2\alpha(p_2 - 1),$$

le quali, combinate con la precedente, danno origine alle altre

$$2\alpha\beta - \nu = 2\alpha(\beta + p_2 - 1) - \delta = 2\beta(\alpha + p_1 - 1) - \delta';$$

ed esse provano l'asserto, appena si osservi che le differenze $2\alpha(\beta + p_2 - 1) - \delta$, $2\beta(\alpha + p_1 - 1) - \delta'$ rappresentano il *difetto di equivalenza* delle serie $\gamma_\beta, \gamma_\alpha$, descritte su C_1 e C_2 , dai gruppi corrispondenti ai punti di C_2 e di C_1 ⁽²⁾.

4. Da ora innanzi supporremo che le curve C_1 e C_2 siano sovrapposte. I due fasci $\{K_\alpha\}$ e $\{K_\beta\}$ saranno allora birazionalmente identici, e la F possiederà una involuzione quadratica I_2 , i cui punti doppi generano la curva unisecante i due fasci, che rappresenta l'identità.

Diremo *carattere simultaneo* di due corrispondenze $T_1(\alpha_1 \beta_1)$ $T_2(\alpha_2 \beta_2)$, aventi ν_{12} coppie comuni ⁽³⁾, l'espressione $\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1 - \nu_{12}$; e quando tale carattere è nullo, le due corrispondenze si diranno *coniugate*.

Poichè le corrispondenze inverse $T_1^{-1} T_2^{-1}$ hanno per immagine su F le curve *congiunte* di T_1 e T_2 nella involuzione I_2 , segue che il carattere simultaneo di due corrispondenze è uguale a quello delle loro inverse; e, in particolare, se due corrispondenze sono coniugate, sono tali anche le loro inverse.

Sia T_1 coniugata di T_2^{-1} ; per l'osservazione precedente, sarà T_2 coniugata di T_1^{-1} : due corrispondenze tali che l'una sia coniugata dell'inversa dell'altra, si diranno *anticoniugate*.

5. Può una corrispondenza dipendere dalla sua inversa? Se T è una tale

⁽¹⁾ De Franchis, *Sulle varietà ∞^2 delle coppie di punti di due curve o di una curva algebrica*. Rendiconti di Palermo, tomo XVII (1903), n. 8.

⁽²⁾ Castelnuovo, *Sulle serie algebriche di gruppi di punti appartenenti ad una curva algebrica*. Rendiconti dei Lincei (5), vol. XV, 1906.

⁽³⁾ Se le corrispondenze sono virtuali, ed $A - B, C - D$ sono le loro immagini su F , deve intendersi $\nu_{12} = [AC] - [BC] - [AD] + [BD]$.

corrispondenza, avremo: $\lambda T + \mu T^{-1} \equiv 0$, e quindi ⁽¹⁾ $\lambda T^{-1} + \mu T \equiv 0$. Sommando le precedenti relazioni, si ottiene $(\lambda + \mu)(T + T^{-1}) \equiv 0$, da cui si deduce che dovrà essere o $\lambda + \mu = 0$, cioè $T - T^{-1} \equiv 0$, ovvero $T + T^{-1} \equiv 0$; dunque:

Due corrispondenze, l'una inversa dell'altra, dipendenti, devono essere o equivalenti o residue.

6. Diremo *carattere* K di una corrispondenza non simmetrica T il carattere simultaneo di T e T^{-1} . Se la $T(\alpha, \beta)$ possiede u punti uniti e d coppie involutorie, è chiaro che le curve immagini di T e T^{-1} si segano in $u + 2d$ punti; dunque sarà $K = \alpha^2 + \beta^2 - (u + 2d)$.

Per le corrispondenze simmetriche (coincidenti con le loro inverse) sarà $K = \Omega$.

Supposto che a una corrispondenza T spettino i caratteri Ω, K , i caratteri di Castelnuovo delle corrispondenze $T + T^{-1}$ e $T - T^{-1}$ sono manifestamente $2\Omega + 2K$ e $2\Omega - 2K$; dal teorema del n. 3 si ottiene allora:

Fra i caratteri Ω, K di una corrispondenza T , sussistono le disuguaglianze

$$-\Omega \leq K \leq \Omega;$$

e sarà $K = -\Omega$ quando (e soltanto quando) la T è residua della sua inversa; sarà $K = \Omega$ quando (e soltanto quando) la T è equivalente alla sua inversa (in particolare, coincidente con essa).

Se la $T(\alpha, \beta)$ non è simmetrica, ha il grado virtuale v e possiede u punti uniti e d coppie involutorie, le disuguaglianze precedenti si trasformano nelle altre

$$(\alpha - \beta)^2 + v \leq u + 2d \leq (\alpha + \beta)^2 - v,$$

le quali assegnano due limiti, inferiore e superiore, per l'espressione $u + 2d$; limiti rispettivamente raggiunti (allora e soltanto) allora che la corrispondenza sia equivalente, ovvero residua della sua inversa.

OSSERVAZIONE. — Se T è a valenza γ , applicando alle corrispondenze T e T^{-1} la formula di Hurwitz ⁽²⁾ che dà il numero delle coppie comuni a due corrispondenze a valenza, si deduce

$$u + 2d = \alpha^2 + \beta^2 - 2\gamma^2.$$

⁽¹⁾ Severi, *Sulle corrispondenze ecc.* (loc. cit.), § 3, n. 9.

⁽²⁾ Hurwitz, loc. cit., § 5.

Ora, detta K la corrispondenza identica, la T e la γK , essendo residue, avranno lo stesso carattere Ω (n. 3); dunque sarà

$$2\alpha\beta - v = 2p\gamma^2,$$

e, perciò,

$$u + 2d = (\alpha - \beta)^2 + v;$$

il che concorda col fatto che una corrispondenza a valenza è equivalente alla sua inversa.

Fisiologia vegetale. — *La degenerazione nucleare provocata dall'uranio nella cellula vegetale* ⁽¹⁾. Nota di C. ACQUA, presentata dal Socio R. PIROTTA ⁽²⁾.

In una mia comunicazione fatta nello scorso anno alla Società dei medici e naturalisti in Roma, ed inserita nel vol. XIV degli Archivi di farmacologia sperimentale e scienze affini, io riferiva sul risultato di studi intrapresi da lungo tempo sull'azione dell'uranio nei vegetali. Uno di tali risultati, e forse il più notevole, è che soluzioni assai diluite di un sale di uranio (si presta egregiamente il nitrato di uranile in soluzione acquosa $1/10000$) arrestano immediatamente l'accrescimento degli organi radicali, perchè l'uranio si fissa nei nuclei dei tessuti embrionali dei meristemi, impedendo il processo della cariocinesi. Molto più lenta è invece la penetrazione, nei tessuti degli organi verdi aerei, i quali anzi in certi casi sembrano risentire pochissimo l'azione dell'uranio.

Nella mia succitata comunicazione esprimevo il desiderio che tali ricerche fossero anche da altri continuate, ed estese possibilmente alla cellula animale.

Intanto io per mio conto non ho mancato di proseguire nello studio della quistione; e tra non molto pubblicherò una Memoria su tutte le mie ricerche compiute. Intanto credo opportuno di far precedere la presente breve comunicazione concernente appunto l'azione inibitrice del processo cariocinetico esercitata sui nuclei dall'uranio. Si può domandare perchè l'uranio, una volta fissato, come già io dissi, sotto forma probabile di ossido giallo visibile senza alcuna speciale reazione direttamente con il microscopio, impedisca il processo cariocinetico senza distruggere, almeno apparentemente, il nucleo; e si può anche ricercare in che cosa consista l'alterazione pro-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto Botanico di Roma.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 6 ottobre 1913.

dotta. La quistione dev'essere studiata nel campo dell'osservazione; e ciò fu appunto fatto per gli apici radicali di *Triticum sativum*.

Fatte sviluppare le piantine da chicchi posti in soluzione di nitrato di uranile $\frac{1}{10000}$ in acqua distillata, le giovani radici arrestano ben presto il loro sviluppo e ingialliscono ai loro apici, come già ho notato in un altro mio lavoro. Eseguite le sezioni al microtomo, previa fissazione in liquido Luel, e compiute dapprima le osservazioni senza alcuna colorazione, si presentano i nuclei dei tessuti meristemali in diverso aspetto, secondo che le giovani piantine dimorarono nel liquido per un tempo più o meno lungo. Dapprima i nuclei sembrano non presentare alcuna particolarità; soltanto visti ad illuminazione laterale mostrano una tinta giallognola, dovuta con ogni probabilità alla presenza dell'ossido giallo di uranio. In tessuti di piante che hanno maggiormente soggiornato nella soluzione, il colore giallo si vede più nettamente anche ad illuminazione ordinaria, finchè poi in alcuni casi il deposito si mostra particolarmente localizzato nei nuclei. In tessuti di piantine dimoranti da poco nella soluzione, questi depositi, come quelli in genere di tutta la cellula, scompaiono facilmente con l'impiego degli acidi cloridrico e nitrico; ma nel caso di una prolungata dimora nella soluzione medesima, l'azione degli acidi è sempre meno efficace, tanto che in alcuni casi i depositi si dimostrano straordinariamente resistenti.

Per ciò che riguarda l'aspetto del nucleo, senza l'impiego di sostanze coloranti, esso si mostra dapprima senza apparenti alterazioni; poi, in colture più vecchie, perde il suo aspetto normale caratteristico e si manifesta allora come un corpo liscio, più o meno sferico, lucente, quasi cavo all'apparenza. Ma i mezzi di colorazione ci permettono di compiere un passo ulteriore. Usata l'ematossilina di Delafield ed il carminio boracico, che colorano egregiamente i nuclei di tali tessuti, si scorge chiaramente che, mentre nei tessuti circostanti la colorazione è intensa, in quelli embrionali, non appena comincia l'azione dell'uranio, la colorazione è assai più debole; nei casi infine di azione prolungata, i nuclei restano assolutamente incolori.

Con ciò abbiamo la spiegazione del comportamento descritto per le piante coltivate in soluzione di nitrato di uranile. L'azione dell'uranio, di cui scorgiamo i depositi in forma di ossido giallo, provoca la distruzione della cromatina e, conseguentemente, la cessazione di ogni attività nucleare. Come ciò avvenga noi non sappiamo. È probabile che si formino dei composti organo-metallici; che l'uranio agisca anche per le sue proprietà radioattive. In ogni modo, per il presente caso, l'azione dell'uranio resta nettamente spiegata nelle sue cause di arresto di divisione nucleare.

Inoltre, poichè l'azione suddetta fu da me riscontrata in un numero assai grande di casi, tanto da ritenersi come di indole generale, parmi opportuno di insistere su quanto io già pubblicai nella mia citata Nota: cioè a dire sull'opportunità che tali studî siano dai competenti estesi anche alla

cellula animale. Premessa anche l'opportunità di estendere lo studio in parola a particolari casi, fra i quali quelli di moltiplicazioni cellulari anormali, io concludeva con le seguenti parole: « Infine, rammentando l'analogia esistente tra la cellula vegetale e quella animale per un gran numero di fenomeni ad ambedue comuni, sarebbe opportuno di compiere un simile studio anche per gli organismi animali ».

Un tale desiderio ed augurio io mi permetto di ripetere ancora, poichè son certo che potrebbero derivarne risultati molto interessanti, per lo meno dal punto di vista comparativo.

Matematica. — Sulla equazione funzionale

$$f(x+y) = \sum_{i=1}^n X_i(x) Y_i(y)$$

[Estratto di una lettera del prof. P. Stäckel al prof. T. Levi-Civita].
Nota di PAUL STÄCKEL, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA (¹).

Ho letto con piacere la sua Nota (²) sopra l'equazione funzionale

$$(1) \quad f(x+y) = \sum_{i=1}^n X_i(x) Y_i(y) \quad (3).$$

Mi permetto di comunicarle una nuova dimostrazione del suo elegante risultato, la quale — mi sembra — conduce assai rapidamente allo scopo.

Le funzioni X_i, Y_i sieno, secondo le sue premesse, linearmente indipendenti. Si possono allora scegliere n costanti c_1, c_2, \dots, c_n in tal guisa che risulti diverso da zero il determinante

$$\begin{vmatrix} Y_1(c_1) & \dots & Y_n(c_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ Y_1(c_n) & \dots & Y_n(c_n) \end{vmatrix}.$$

(¹) Pervenuta all'Accademia il 12 ottobre 1913.

(²) In questi Rendiconti, vol. XXII, 2° sem. 1913, pp. 181-183.

(³) Il collega Levi-Civita mi prega di far notare che questa equazione era già stata precedentemente considerata dal sig. Cyp. Stéphanos. Cfr. *Sur une catégorie d'équations fonctionnelles* (comunicazione presentata al Congresso di Heidelberg, 1904), Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tomo XVIII, pp. 360-362. La forma dell'integrale è ivi dedotta come corollario della condizione necessaria e sufficiente affinchè una funzione di due variabili indipendenti x, y sia del tipo $\sum_{i=1}^n X_i(x) Y_i(y)$.

Posto, nella (1), $y = c_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$), avremo

$$(2) \quad f(x + c_k) = \sum_i X_i(x) Y_i(c_k),$$

e potremo trarne

$$(3) \quad X_i(x) = \sum_k A_k f(x + c_k),$$

le A_1, A_2, \dots, A_n designando delle costanti.

Ne consegue

$$(4) \quad \begin{aligned} X_i(x + y) &= \sum_k A_k f(x + y + c_k) = \sum_k A_k \sum_l X_l(x) Y_l(y + c_k) \\ &= \sum_l X_l(x) Z_{il}(y), \end{aligned}$$

donde apparisce che anche le funzioni $X_i(x)$ verificano una equazione funzionale della forma (1).

Derivando rispetto ad y e ponendo, a derivazione eseguita, $y = 0$, si ottiene

$$(5) \quad X'_i(x) = \sum_l X_l(x) Z_{il}(0),$$

ossia: le funzioni $X_i(x)$ soddisfano a equazioni lineari omogenee con coefficienti costanti. Sarà pertanto

$$(6) \quad X_i(x) = P_{1i}(x) e^{\omega_1 x} + P_{2i}(x) e^{\omega_2 x} + \dots + P_{ri}(x) e^{\omega_r x},$$

dove $P_{1i}(x), \dots, P_{ri}(x)$ indicano polinomi ed $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_r$ delle costanti.

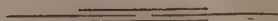
Siccome, per $y = 0$, la (1) porge

$$(7) \quad f(x) = \sum_i X_i(x) Y_i(0),$$

così in definitiva anche $f(x)$ è necessariamente una somma di prodotti del tipo $P(x) e^{\omega x}$.

.....

E. M.



RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 9 novembre 1913.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — *L'astro Neujmin, detto cometa 1913c.* Nota del Socio E. MILLOSEVICH.

Fra le comete recentemente scoperte merita speciale menzione la cometa Neujmin, il cui carattere cometario era di così difficile accertamento che la scoperta venne comunicata come riferentesi ad un pianetino di decima grandezza. Ed in verità apparve tale in tutte le osservazioni che si fecero all'Osservatorio al Collegio Romano col 38 cm d'apertura. L'astro venne scoperto dal sig. Neujmin all'Osservatorio di Simeis il 3 settembre, data astronomica.

Soltanto il 6 e 7 settembre a Pulkova e a Bergedorf si poté scorgere una lievissima nebulosità a modo di coda, senza che l'astro cessasse di serbare un aspetto perfettamente stellare; in altre parole, nessuna traccia di testa o chioma appariva, ma solo un nucleo perfettamente identico ad un pianetino fra la decima e l'undicesima grandezza.

Col colossale 40 pollici dell'Osservatorio di Yerkes e con difficoltà l'astronomo Barnard poté scorgere la lievissima coda, a forma di *ovale*, per E 45° S. Ad accrescere interesse s'aggiunsero gli elementi orbitali, i quali apparvero così lontani dai parabolici che un primo saggio di elementi ellittici venne assicurato su un intervallo di appena cinque dì.

L'astronomo G. Stracke, con un intervallo di 33 dì, migliorò notevolmente gli elementi orbitali, che debbono ritenersi una buona approssima-

zione. Essi si trovano in *Astronomische Nachrichten* N.º 4690, e sono i seguenti, dopo aver corretto la longitudine del nodo di -10° , in causa d'un errore che io giudico di stampa:

Epoca = 1913 settembre 8. 12^h Berlino.

Anomalia media . . .	=	1° 15' 31".1	
Longitudine del perielio	=	334 2 10.4	} 1913.0
Longitudine del nodo asc.	=	347 54 18.6	
Inclinazione all'eclittica	=	14 52 33.9	
Moto medio in un dì m.	=	195.37	
Eccentricità	=	0,778608	
Semi-asse maggiore . . .	=	6,9092	

Da essi risultano le distanze al perielio e all'afelio rispettivamente di 1,53 e 12,29, quest'ultima giacendo quindi a meno di mezza via da Saturno ad Urano; la rivoluzione siderea poi compiendosi in circa anni $18\frac{1}{6}$, periodo che le perturbazioni dei pianeti esteriori possono gravemente modificare.

Lo splendore dell'astro, che si manifestò *fluttuante*, decrebbe rapidamente più assai che non importasse il noto rapporto dei prodotti dei quadrati delle distanze dal sole e dalla terra, così che a Kasan e a Bergerdorf cessarono ben presto le osservazioni; non così peraltro al Collegio Romano, non certo per la potenza dell'oggettivo, ma per la trasparenza atmosferica a Roma e per la fortunata circostanza di aver potuto extrapolare, in base alle succedutesi osservazioni, le correzioni ben prossime al vero all'efemeride.

Soltanto quando, cogli ultimi elementi, fu calcolata una buona efemeride, l'astro venne ripreso ultimamente a Bergerdorf e a Vienna. È desiderabile che le osservazioni siano continuate coi massimi cannocchiali, o meglio colla fotografia, almeno fino a possedere un intervallo di tempo utilizzabile di 90 dì per migliorare gli elementi soprascritti.

Do ora tutte le osservazioni che il prof. E. Bianchi ed io potemmo fare a Roma su questo astro eccezionalmente importante.

Data 1913	t. m. Roma C. R.	Ascensione retta app. cometa e log. fatt. parallasse	Declinazione app. cometa e log. fatt. parallasse	Osservatore
	h m s	h m s		
Sett. 7	10 46 29	23 49 28.13 (9 ^a .330) ;	— 0° 5' 10". (0.767)	Bianchi
" 8	10 41 45	23 48 52.07 (9 ^a .333) ;	+ 0 22 22.5 (0.764)	B.
" 26	7 37 31	23 37 51.43 (9 ^a .559) ;	+ 7 34 34.8 (0.724)	B.
Ott. 5	10 18 1	23 34 0.48 (8 ^a .667) ;	+ 10 19 57.6 (0.661)	B.
" 19	7 24 17	23 32 58.91 (9 ^a .406) ;	+ 13 25 54.1 (0.646)	B.
" 20	7 13 22	23 33 9.33 (9 ^a .426) ;	+ 13 36 41.0 (0.647)	Millosevich
" 21	7 28 54	23 33 21.31 (9 ^a .363) ;	+ 13 47 24.8 (0.638)	B.
" 23	7 17 29	23 33 50.98 (9 ^a .383) ;	+ 14 7 38.1 (0.635)	M.
" 24	7 54 12	23 34 9.45 (9 ^a .237) ;	+ 14 17 41.5 (0.620)	B.
" 28	7 18 9	23 35 39.67 (9 ^a .327) ;	+ 14 54 17.5 (0.619)	B.
" 31	8 24 4	23 37 8.14 (8 ^a .842) ;	+ 15 20 12.9 (0.594)	B.

Grandezze dell'astro	
Sett. 7	10.9
" 8	10.6
" 26	11.0
Ott. 5	11.0
<hr/>	
Ott. 19	12.6
" 20	12.9
" 21	12.9
" 23	12.4
" 24	12.7
" 28	13.2
" 31	13.0

Astronomia. — *Distribuzione delle protuberanze sulla superficie del sole.* Nota del Socio A. RICCÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Un'applicazione della convergenza in media.*
Nota del Socio S. PINCHERLE.

Il prof. E. Fischer ⁽¹⁾ ha introdotto di recente un concetto che sembra dovere riuscire di grande utilità in vari punti del calcolo integrale, l'integrazione essendo definita nel senso del Lebesgue. Una successione di funzioni $f_n(t)$ della variabile reale t , data in un intervallo (a, b) , si dice possedere la *convergenza in media* se le funzioni sono sommabili insieme coi loro quadrati nel detto intervallo e se, per ϵ , esiste un numero \bar{n} tale che per ogni coppia di interi m, n superiori ad \bar{n} , si ha

$$\int_a^b (f_m(t) - f_n(t))^2 dt < \epsilon;$$

si dice, poi, che la successione *tende in media* ad $f(t)$, pure sommabile insieme col suo quadrato, se, preso ϵ , esiste un numero n tale che per $n > \bar{n}$ si abbia

$$\int_a^b (f(t) - f_n(t))^2 dt < \epsilon.$$

La definizione del Fischer si estende, naturalmente, ad un sistema di funzioni di t sommabili insieme coi loro quadrati nell'intervallo (a, b) e

⁽¹⁾ Comptes Rendus, tom. 144, pag. 1022 (1907).

dipendenti da un parametro reale r ⁽¹⁾: si potrà dire che le $f(t, r)$ tendono in media ad $f(t)$ quando r tende ad r_0 , se, preso ε , si può determinare un δ tale che, per $|r - r_0| < \delta$, sia

$$\int_a^b (f(t) - f(t, r))^2 dt < \varepsilon;$$

bene inteso, a seconda dei casi, r può tendere a zero per un sistema di valori inferiori, o un sistema di valori superiori, o valori parte inferiori, parte superiori ad r_0 .

Nella presente brevissima comunicazione, mi propongo di dare una applicazione ovvia di questa proprietà alla rappresentazione di una funzione analitica.

Sia $\varphi(x)$ una funzione della variabile complessa x , analitica e regolare entro il cerchio di centro $x = 0$ e di raggio 1, che per brevità dirò cerchio (1): sulla circonferenza (1), nulla viene supposto per la funzione. Essendo $x = re^{it}$, r modulo e t argomento della variabile, siano $\alpha(r, t)$ e $\beta(r, t)$ la parte reale e l'immaginaria della funzione; è dunque

$$\varphi(x) = \alpha(r, t) + i\beta(r, t), \quad 0 \leq r < 1, \quad 0 \leq t < 2\pi.$$

Per $r < 1$, le funzioni $\alpha(r, t)$, $\beta(r, t)$ sono naturalmente sommabili in quanto funzioni di t , esse ed i loro quadrati; ora: « supponiamo che, tendendo r ad 1, esistano due funzioni di t , $p(t)$ e $q(t)$, sommabili ⁽²⁾ insieme coi loro quadrati nell'intervallo $(0, 2\pi)$, alle quali le $\alpha(r, t)$ e $\beta(r, t)$ convergano in media rispettivamente. Sotto questa ipotesi, la $p(t) + iq(t)$, che è funzione $u(z)$ dei punti z del piano x posti sulla circonferenza (1), è tale che l'espressione

$$(I) \quad \frac{1}{2\pi i} \int_{(1)} \frac{u(z) dz}{z - x}, \quad (x) < 1$$

« rappresenta la funzione $\varphi(x)$: l'indicazione (1) posta al piede del segno integrale significa « che l'integrazione va estesa alla circonferenza (1) ».

Anzitutto la (I) ha significato; infatti, riferendo l'integrazione alla variabile $t = -i \log z$ e separando le parti reali e le immaginarie, si ha una somma di quattro integrali, ciascuno dei quali contiene sotto il segno il prodotto di $p(t)$ o di $q(t)$ per una funzione limitata. Ora un simile pro-

⁽¹⁾ Lo stesso Fischer osserva (ibid., pag. 1149) che non è affatto necessario alla definizione che l'insieme delle funzioni considerate sia numerabile.

⁽²⁾ La parola *sommabile* è usata nel senso definito dal Lebesgue. Ved. per esempio, *Sur l'intégration des fonctions discontinues*, Ann. Ec. norm., ser. 3, tom. 27 (1910), pag. 373.

dotto, come è noto ⁽¹⁾, è sommabile: onde la (I) ha significato. Vogliamo mostrare come questa espressione, analoga alla formola di Cauchy, venga in qualche modo a sostituirla quale rappresentazione della $\varphi(x)$ quando questa non risulti definita sulla circonferenza (1); la dimostrazione, abbastanza semplice, può presentarsi come segue:

Fissiamo un punto x interno al cerchio (1); avremo

$$\frac{1}{z-x} = \frac{1}{z} + \frac{x}{z^2} + \dots + \frac{x^{m-1}}{z^m} + \varrho_m(x, z),$$

dove il resto $\varrho_m(x, z)$ può, per m abbastanza grande ed indipendentemente dal valore di z in (1), essere reso in valore assoluto inferiore ad un numero positivo ε prefissato. Si può ora moltiplicare per $u(z)$ ed applicare il ricordato teorema del Lebesgue sul prodotto di una funzione sommabile per una funzione limitata; si avrà così

$$(II) \quad \int_{(1)} \frac{u(z) dz}{z-x} = \sum_{n=0}^{m-1} x^n \int_{(1)} \frac{u(z) dz}{z^{n+1}} + \int_{(1)} u(z) \varrho_m(x, z) dz.$$

Posto

$$z = -i \log t, \quad e^{it} \varrho_m(x, z) = \lambda(t) + i\mu(t),$$

per essere $|\varrho_m| < \varepsilon$, sarà pure $|\lambda| < \varepsilon, |\mu| < \varepsilon$. Ora l'ultimo integrale può scriversi

$$\int_0^{2\pi} (p + iq)(\lambda + i\mu) dt,$$

ed è la somma di quattro addendi i cui valori assoluti sono

$$\left| \int_0^{2\pi} p\lambda dt \right|, \left| \int_0^{2\pi} p\mu dt \right|, \left| \int_0^{2\pi} q\lambda dt \right|, \left| \int_0^{2\pi} q\mu dt \right|;$$

per essere p e q sommabili insieme coi loro quadrati, e λ e μ limitate, è applicabile ad ognuno di questi integrali la disuguaglianza di Schwarz ⁽²⁾; così è

$$\left| \int_0^{2\pi} p\lambda dt \right| \leq \sqrt{\int_0^{2\pi} p^2 dt} \cdot \sqrt{\int_0^{2\pi} \lambda^2 dt} < \sqrt{2\pi} \varepsilon \sqrt{\int_0^{2\pi} p^2 dt},$$

ed analogamente per gli altri. L'ultimo integrale di (II) tende dunque a zero per m tendente all'infinito, e perciò si ha

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{(1)} \frac{u(z) dz}{z-x} = \sum_{n=0}^{\infty} c'_n x^n,$$

⁽¹⁾ Lebesgue, loc. cit., alla fine del § 13, pag. 374; ved. anche, dello stesso autore, *Sur les intégrales singulières*, § 4, A, Ann. de la Faculté des Sciences de Toulouse, ser. 3, tom. 1 (1910), pag. 35.

⁽²⁾ Ved. Lebesgue, Memoria già citata, *Sur les intégrales singulières*, § 4, C, pag. 37.

sviluppo convergente entro il cerchio (1), e dove è

$$c'_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{(1)} \frac{u(z) dz}{z^{n+1}}.$$

o, ponendo in evidenza l'argomento t ,

$$c'_n = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (p(t) \cos nt + q(t) \operatorname{sen} nt) dt + \\ + \frac{i}{2\pi} \int_0^{2\pi} (q(t) \cos nt - p(t) \operatorname{sen} nt) dt.$$

La nostra proposizione sarà dimostrata se proveremo che c'_n è uguale al coefficiente di x^n nello sviluppo di $g(x)$ in serie di potenze di x , coefficiente che è dato, essendo $r < 1$, da

$$c_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{(r)} \frac{\varphi(z) dz}{z^{n+1}},$$

o, posto come sopra

$$z = re^{it}, \quad \varphi(z) = \alpha(r, t) + i\beta(r, t),$$

da

$$c_n = \frac{1}{2\pi r^n} \int_0^{2\pi} (\alpha(r, t) \cos nt + \beta(r, t) \operatorname{sen} nt) dt + \\ + \frac{i}{2\pi r^n} \int_0^{2\pi} (\beta(r, t) \cos nt - \alpha(r, t) \operatorname{sen} nt) dt.$$

Consideriamo due integrali omologhi in c'_n e c_n rispettivamente, per esempio

$$\int_0^{2\pi} p(t) \cos nt dt \quad \text{ed} \quad \frac{1}{r^n} \int_0^{2\pi} \alpha(r, t) \cos nt dt,$$

e formiamo la differenza

$$D = \int_0^{2\pi} (r^n p(t) - \alpha(r, t)) \cos nt dt;$$

si ha:

$$(III) \quad |D| \leq (1 - r^n) \left| \int_0^{2\pi} p(t) \cos nt dt \right| + \\ + \left| \int_0^{2\pi} (p(t) - \alpha(r, t)) \cos nt dt \right|.$$

Nel primo termine del secondo membro, è applicabile, per la ragione di prima (ved. nota ⁽²⁾ pag. 399) la disuguaglianza di Schwarz; posto dunque

$$P = \int_0^{2\pi} p^2(t) dt,$$

l'integrale è minore, in valore assoluto, di $1/\sqrt{2\pi P}$: preso allora r_1 tale che sia $1 - r_1^2 < \frac{\varepsilon}{2\sqrt{2\pi P}}$, per ogni r compreso fra 1 ed r_1 il primo termine considerato sarà minore di $\frac{\varepsilon}{2}$. In quanto al secondo termine di (III), è ad esso applicabile, per la stessa ragione, la disuguaglianza di Schwarz, ed il suo quadrato è dunque minore o, al più, eguale a

$$\int_0^{2\pi} (p(t) - \alpha(r, t))^2 dt \cdot \int_0^{2\pi} \cos^2 nt dt;$$

ma, per la ammessa convergenza in media di $\alpha(r, t)$ a $p(t)$, si può determinare r_2 tale che, per r fra 1 ed r_2 , sia

$$\int_0^{2\pi} (p(t) - \alpha(r, t))^2 dt < \frac{\varepsilon^2}{8\pi};$$

il secondo termine considerato è dunque minore di $\frac{\varepsilon}{2}$, e quindi, per r più prossimo ad 1 del maggiore dei due numeri r_1 ed r_2 , è

$$|D| < \varepsilon.$$

Lo stesso si può ripetere per le altre tre parti corrispondenti in c_n e c'_n ; questi differiscono dunque fra loro per tanto poco quanto si vuole, e quindi devono essere uguali. Onde è

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{(1)} \frac{u(z) dz}{z - x},$$

c. d. d.

L'espressione di $\varphi(x)$ mediante un integrale della forma (I) si può ottenere in modo anche più ovvio, se per $\varphi(x)$ si pongono condizioni più particolari quando x tende al contorno (circonferenza di raggio 1) ⁽¹⁾. Così, se $\varphi(x) = \varphi(re^{it})$ ammette limite per $r = 1$ per ogni azimut, eccettuato, al più, quelli di un insieme di misura nulla, e se i valori $|\varphi(re^{it})|$ sono limitati uniformemente rispetto a t per $r < 1$, il limite di $\varphi(re^{it})$ per $r = 1$ si indichi con $f(t)$; sarà, per un teorema di Lebesgue ⁽²⁾,

$$\lim_{r \rightarrow 1} r \int_0^{2\pi} \frac{\varphi(re^{it}) e^{it} dt}{re^{it} - x} = \int_0^{2\pi} \frac{f(t) e^{it} dt}{t - x},$$

e quindi

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{(1)} \frac{f(z) dz}{z - x};$$

⁽¹⁾ Problemi affini a questo si trovano discussi nella bella Memoria di P. Fatou, *Acta Math.*, tom. 30, pag. 335, 1906.

⁽²⁾ *Leçons sur l'intégration*, pag. 114 (Paris, 1904).

ma la condizione di limitazione ora imposta a $|\varphi(re^{it})|$ è infinitamente più restrittiva di quella della convergenza in media.

All'infuori di qualche maggiore complicazione nello sviluppo della dimostrazione, il teorema che forma oggetto della presente Nota si può estendere facilmente alla rappresentazione, mediante un integrale esteso al contorno, di una funzione analitica regolare data entro un'area semplicemente connessa, limitata da una linea analitica, per i punti della quale la funzione non è data: solo sapendosi che la parte reale e l'immaginaria della funzione stessa tendono in media a funzioni, integrabili insieme coi loro quadrati, dei punti del contorno, quando la variabile tende al contorno in dipendenza alla variazione di un opportuno parametro.

Chimica fisica. — *Potere rifrangente dell'acenoftene e delle idronaftaline.* Nota del Socio R. NASINI.

Chimica fisica. — *Pressione osmotica.* Nota del Socio R. NASINI.

Chimica fisica. — *Per la storia della spettrochimica. I concetti di I. H. Gladstone sul valore più elevato della rifrazione atomica del carbonio.* Nota del Socio R. NASINI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Fisica-matematica. — *Su alcune questioni relative alle trasformazioni di Lorentz in elettrodinamica.* Nota II del Corrispondente R. MARCOLONGO.

Esporranno sommariamente alcune applicazioni dei risultati conseguiti nella precedente Nota ⁽¹⁾.

a) Siano w, w' le accelerazioni di due punti corrispondenti P, P' , negli istanti t, t' , dei due sistemi S, S' ; cioè

$$w = \frac{dv}{dt} \quad , \quad w' = \frac{dv'}{dt'} .$$

(¹) Questi Rendiconti, pag. 349.

Osservando che dalla (1') del § 1 (1) si trae

$$\frac{dt}{dt'} = m - \mathbf{v}' \times \mathbf{a} = n',$$

dalla (1) del § 2 otteniamo

$$\mathbf{w}' = \frac{1}{n} \frac{(m + \mathbf{v} \times \mathbf{b}) \alpha \mathbf{w} - (\alpha \mathbf{v} + \mathbf{a}) \mathbf{b} \times \mathbf{w}}{(m + \mathbf{v} \times \mathbf{b})^2},$$

ossia

$$\mathbf{w}' = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{n} \alpha \mathbf{w} - n \mathbf{v}' \cdot \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{w}}{n^2} \right) = \frac{1}{n^2} \{ \alpha - H(\mathbf{b}, \mathbf{v}') \} \mathbf{w}.$$

Quindi, in ultimo,

$$(1) \quad \mathbf{w}' = \frac{1}{n^2} K \gamma' \mathbf{w}:$$

e da questa, inversamente, si ha

$$(1') \quad \mathbf{w} = \frac{1}{n'^2} K \gamma \mathbf{w}'.$$

b) Poniamo

$$(2) \quad \mathbf{w}_1 = \frac{d}{dt} \frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2}} = \frac{(1 - v^2) \mathbf{w} + \mathbf{v} \times \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}}{(1 - v^2)^{3/2}}$$

$$(2') \quad \mathbf{w}'_1 = \frac{d}{dt'} \frac{\mathbf{v}'}{\sqrt{1 - v'^2}} = \frac{(1 - v'^2) \mathbf{w}' + \mathbf{v}' \times \mathbf{w}' \cdot \mathbf{v}'}{(1 - v'^2)^{3/2}};$$

vogliamo dimostrare che

$$(3) \quad \mathbf{w}'_1 = K R \gamma' \mathbf{w}_1, \quad \mathbf{w}_1 = K R \gamma \mathbf{w}'_1.$$

Infatti si ha:

$$1 - v'^2 = n'^2 (1 - v^2)$$

$$(1 - v'^2) \mathbf{w}' = n'^4 (1 - v^2) K \gamma' \mathbf{w} = n'^4 (1 - v^2) (\alpha \mathbf{w} - \mathbf{b} \times \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}')$$

$$\mathbf{v}' \times \mathbf{w}' = n'^2 \mathbf{v}' \times K \gamma' \mathbf{w} = n'^2 \mathbf{w} \times \gamma' \mathbf{v}' = n'^2 \mathbf{w} \times (K \alpha \mathbf{v}' - v'^2 \cdot \mathbf{b}),$$

e quest'ultima, per la (3) del § 2, si trasforma in

$$\mathbf{v}' \times \mathbf{w}' = n'^2 \mathbf{w} \times \{ n' \mathbf{v} + n'^2 (1 - v^2) \mathbf{b} \}.$$

Quindi il numeratore della (2') diventa

$$n'^4 (1 - v^2) \alpha \mathbf{w} + n'^3 \mathbf{v} \times \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}' = n'^4 \{ (1 - v^2) \alpha \mathbf{w} + \mathbf{v} \times \mathbf{w} (\alpha \mathbf{v} + \mathbf{a}) \},$$

ossia

$$\begin{aligned} & n'^4 \{ (1 - v^2) (\alpha \mathbf{w} + \mathbf{v} \times \mathbf{w} \cdot \mathbf{a}) + \mathbf{v} \times \mathbf{w} (\alpha \mathbf{v} + v^2 \cdot \mathbf{a}) \} \\ &= n'^4 \cdot \gamma \{ (1 - v^2) \mathbf{w} + \mathbf{v} \times \mathbf{w} \cdot \mathbf{v} \}; \end{aligned}$$

(1) I paragrafi 1 e 2 si riferiscono alla Nota precedente.

e però sarà

$$w'_1 = n' \cdot \gamma w_1;$$

e questa, per la (12) del § 2, equivale alla prima delle (3).

Operando su questa con $K\gamma$, si ricava la seconda delle (3).

c) Diciamo dP_0 lo spostamento infinitesimo di P calcolato per $t = \text{cost.}$; e dP'_0 quello del punto corrispondente P' calcolato per $t' = \text{cost.}$

Dico che

$$(4) \quad dP'_0 = K\gamma' dP_0 \quad , \quad dP_0 = K\gamma dP'_0.$$

Infatti:

$$(5) \quad dP = dP_0 + v dt;$$

e per le (1) del § 1, si ha:

$$(6) \quad dP'_0 = \alpha dP + a dt$$

$$(7) \quad 0 = b \times dP + m dt.$$

Eliminiamo dt tra (5) e (7); otteniamo

$$dP = dP_0 - \frac{b \times dP}{m} v.$$

Moltiplicando scalarmente per b , si ricava

$$\frac{1}{m} b \times dP (m + v \times b) = b \times dP_0,$$

ossia

$$- dt = \frac{1}{m} b \times dP = n' b \times dP_0.$$

Eliminiamo invece dP fra (5) e (6); tenendo presente l'ultima relazione e le (3) e (4) del § 2, si ha

$$dP'_0 = \alpha dP_0 + n v' dt = \{ \alpha - H(b, v') \} dP_0,$$

che dimostra la prima delle (4).

Indicando infine con $d\tau$ e $d\tau'$ gli elementi di volume di S e di S' rispettivamente calcolati per $t = \text{cost.}$, e $t' = \text{cost.}$, si ha:

$$d\tau' = I_3 K\gamma' \cdot d\tau = I_3 \gamma' \cdot d\tau = n' d\tau.$$

Se poi, in particolare, v e v' hanno il significato loro attribuito nel § 1, osservando che in tal caso n' ha il valore q/q' , dall'ultima relazione si deduce

$$q' d\tau' = q d\tau;$$

oppure, essendo $dt = n' dt'$,

$$d\tau' \cdot dt' = d\tau \cdot dt,$$

le quali hanno interpretazioni note.

d) Vogliamo ora occuparci della trasformazione della forza elettromagnetica di Lorentz, espressa in S (poichè c , velocità della luce, è eguale ad uno), per unità di volume, da

$$(8) \quad \mathbf{F} = q(\mathbf{e} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{m}),$$

ed in S' da

$$(8') \quad \mathbf{F}' = q'(\mathbf{e}' + \mathbf{v}' \wedge \mathbf{m}').$$

Dimostriamo che

$$(9) \quad \mathbf{F}' = \gamma \mathbf{F}, \quad \mathbf{F} = \gamma' \mathbf{F}'.$$

Cominciamo infatti a calcolare

$$\alpha \mathbf{F} = q \cdot \alpha \mathbf{e} + q \cdot \alpha (\mathbf{v} \wedge \mathbf{m}).$$

Per le formule del § 1, si ha, sviluppando i prodotti,

$$q \cdot \alpha \mathbf{e} = q'(m^2 \mathbf{e}' - m \mathbf{v}' \times \mathbf{a} \cdot \mathbf{e}' + m \mathbf{a} \wedge \mathbf{m}' - \mathbf{v}' \times \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} \wedge \mathbf{m}').$$

Osserviamo, poscia, che mutando α in $R\alpha$ nella

$$R\alpha(\mathbf{v} \wedge \mathbf{m}) = (\alpha \mathbf{v}) \wedge \alpha \mathbf{m},$$

si ha (I, pag. 40 [5])

$$m\alpha(\mathbf{v} \wedge \mathbf{m}) = (R\alpha \mathbf{v}) \wedge R\alpha \mathbf{m};$$

quindi per la (13') e (14') del § 1 otterremo:

$$q \cdot \alpha(\mathbf{v} \wedge \mathbf{m}) = q' \{ m^2 \mathbf{v}' \wedge \mathbf{m}' - m \mathbf{v}' \wedge (\mathbf{a} \wedge \mathbf{e}') - \mathbf{a} \times \mathbf{m}' \cdot \mathbf{v}' \wedge \mathbf{a} - m \mathbf{a} \wedge \mathbf{m}' + \mathbf{a} \wedge (\mathbf{a} \wedge \mathbf{e}') \}.$$

Sviluppando i doppi prodotti vettoriali, risulta

$$\alpha \mathbf{F} = q'(\mathbf{e}' + m^2 \mathbf{v}' \wedge \mathbf{m}' - m \mathbf{v}' \times \mathbf{e}' \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \times \mathbf{e}' \cdot \mathbf{a} + \mathbf{w})$$

in cui si è posto

$$\mathbf{w} = \mathbf{a} \times \mathbf{v}' \cdot \mathbf{m}' \wedge \mathbf{a} + \mathbf{a} \times \mathbf{m}' \cdot \mathbf{a} \wedge \mathbf{v}';$$

e questa, per una nota identità (II, pag. 131, [8']), si trasforma in

$$\mathbf{w} = \mathbf{a} \times \mathbf{v}' \wedge \mathbf{m}' \cdot \mathbf{a} - \mathbf{a}^2 \cdot \mathbf{v}' \wedge \mathbf{m}'.$$

Poiché ricordiamo che

$$\mathbf{a} \times \mathbf{e}' = \mathbf{b} \times \mathbf{e};$$

quindi

$$\alpha \mathbf{F} = q'(\mathbf{e}' + \mathbf{v}' \wedge \mathbf{m}') + q'(\mathbf{a} \times \mathbf{v}' \wedge \mathbf{m}' \cdot \mathbf{a} - m \mathbf{v}' \times \mathbf{e}' + \mathbf{e} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{a}.$$

La seconda parte del secondo membro può scriversi

$$\begin{aligned} q' \{ \mathbf{e} \times \mathbf{b} - \mathbf{v}' \times (m \mathbf{e}' - \mathbf{a} \wedge \mathbf{m}') \} \cdot \mathbf{a} &= q'(\mathbf{e} \times \mathbf{b} - \mathbf{v}' \times \alpha \mathbf{e}) \cdot \mathbf{a} \\ &= q'(\mathbf{b} - K\alpha \mathbf{v}') \times \mathbf{e} \cdot \mathbf{a} = -q \mathbf{v} \times \mathbf{e} \cdot \mathbf{a}; \end{aligned}$$

e poichè, finalmente, da (8) si deduce

$$\mathbf{F} \times \mathbf{v} = q \mathbf{v} \times \mathbf{e},$$

otteniamo

$$\alpha \mathbf{F} = \mathbf{F}' - \mathbf{F} \times \mathbf{v} \cdot \mathbf{a},$$

da cui

$$\mathbf{F}' = \{\alpha + \dot{H}(\mathbf{v}, \mathbf{a})\} \mathbf{F} = \gamma \mathbf{F}$$

che è precisamente la prima delle (9); applicando a questa l'operatore γ' , si deduce la seconda.

Per una osservazione fatta al § 2. dedurremo subito le altre relazioni

$$(10) \quad \mathbf{F}' \times \mathbf{v}' = \mathbf{F} \times \mathbf{b} + m \mathbf{F} \times \mathbf{v}$$

$$(10') \quad \mathbf{F} \times \mathbf{v} = -\mathbf{F}' \times \mathbf{a} + m \mathbf{F}' \times \mathbf{v}'.$$

Diciamo ora $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}'_1$ le forze elettromagnetiche per unità di carica in S e in S' ; varranno le formule:

$$(11) \quad \mathbf{F}'_1 = K R \gamma' \mathbf{F}_1, \quad \mathbf{F}_1 = K R \gamma \mathbf{F}'_1.$$

Infatti si ha

$$\mathbf{F} = q \mathbf{F}_1, \quad \mathbf{F}' = q' \mathbf{F}'_1;$$

quindi la (9) ci dà

$$q' \mathbf{F}'_1 = q \cdot \gamma \mathbf{F}_1;$$

ossia, tenendo presente il valore attuale $\frac{q}{q'}$ di n' , e la seconda delle (12) del § 2, risulterà la prima delle (11) e, quindi, anche la seconda ⁽¹⁾.

Si noterà l'analogia delle (11) colle (3).

e) Consideriamo, nella elettrodinamica di Minkowski, il vettore \mathbf{s}_1 , corrente di conduzione, la forza elettrica \mathbf{E}_1 e la forza magnetica \mathbf{m}_1 di riposo, definiti in S dalle

$$(12) \quad \mathbf{s}_1 = \mathbf{s} - q \mathbf{v}$$

$$(13) \quad \mathbf{E}_1 = \frac{\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{M}}{\sqrt{1 - v^2}}$$

$$(14) \quad \mathbf{m}_1 = \frac{\mathbf{m} - \mathbf{v} \wedge \mathbf{e}}{\sqrt{1 - v^2}}.$$

⁽¹⁾ Sullo stesso argomento vedi: W. von Ignatowsky, *Das Relativitätsprinzip* (Archiv der Mathematik und Physik, III Reihe, Bd. 17. 1-24; Bd. 18, 17-40 (1911): § 12), in cui vengono sempre considerate le trasformazioni L particolari; A. Sommerfeld, *Zur Relativitätstheorie. I Vierdimensionale Vektoralgebra* (Annalen der Physik, IV Folge, Bd. 32 (1910), 749-776, § 4).

Dimostriamo che in S' sarà

$$(15) \quad s'_1 = K\gamma' s_1$$

$$(16) \quad E'_1 = \gamma E_1, \quad m'_1 = \gamma m_1.$$

Infatti si ha:

$$s'_1 = s' - \varrho' v' = \alpha s + \varrho a - (s \times b + \varrho m) v'$$

per le (16) e (17) del § 1. Eliminando s colla (12), otteniamo

$$s'_1 = \alpha s_1 + \varrho(\alpha v + a) - s_1 \times b \cdot v' - \varrho(v \times b + m) v';$$

il coefficiente di ϱ , per le (2) e (3) del § 2, è nullo: quindi

$$s'_1 = \{\alpha - H(b, v')\} s_1 = K\gamma' s_1$$

che dimostra la (15).

Poichè E' , M' si esprimono mediante E , M allo stesso modo che e' , m' mediante e , m , il numeratore del secondo membro di (13) si trasforma come F_1 della formula (11); quindi

$$E'_1 = \frac{\sqrt{1-v^2}}{\sqrt{1-v'^2}} K R \gamma' E_1 = n \cdot K R \gamma' E_1 = n n' \cdot \gamma E_1 = \gamma E_1,$$

in virtù delle (6), (12), (4) del § 2.

Lo stesso procedimento vale per la seconda delle (16).

Dalle formule ottenute si deducono subito queste altre:

$$(17) \quad E'_1 \times s'_1 = E_1 \times s_1, \quad m'_1 \times s'_1 = m_1 \times s_1.$$

Infatti

$$E'_1 \times s'_1 = \gamma E_1 \times K\gamma' s_1 = \gamma\gamma' E_1 \times s_1 = E_1 \times s_1$$

per la (8) del § 2; ecc.

Il primo di questi due invarianti ha un notevole significato fisico; riducendo infatti il sistema S' al riposo, facendo cioè $v' = 0$, si ha

$$s'_1 = s' = \sigma E', \quad E'_1 = E'; \quad (\sigma \text{ costante})$$

il primo membro della prima delle (17) si riduce quindi a $\sigma E'^2$, che esprime il calore di Joule per unità di volume e di tempo.

Se finalmente poniamo

$$(18) \quad N = \varrho E + s \wedge m,$$

sarà facile provare che sussisteranno le formule:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} N' = \alpha N + s \times E \cdot a \\ s' \times E' = N \times b + m s \times E. \end{array} \right.$$

Sarà quindi pur vera la

$$N'^2 - (s' \times E')^2 = N^2 - (s \times E)^2.$$

Si può assegnare una notevole espressione del vettore N , considerando (II, pag. 104, [5]) l'omografia β delle tensioni relative, la quale, colle notazioni di Minkowski, ha la forma:

$$(20) \quad \beta = H(M, m) + H(e, E) - \frac{1}{2}(m \times M + e \times E),$$

oppure, per la (23), usufruendo dell'operatore C ,

$$-C\beta = H(M, m) + H(e, E).$$

In virtù delle equazioni dell'elettrodinamica di Minkowski, si trova subito

$$(21) \quad N = \text{grad } \beta - \frac{\partial(e \wedge M)}{\partial t} - N_1,$$

dove

$$(22) \quad 2N_1 = K \frac{dm}{dP} M - K \frac{dM}{dP} m + K \frac{dE}{dP} e - K \frac{de}{dP} E.$$

Inoltre, se per compendio si pone

$$-2l = m \times M + e \times E,$$

si deduce

$$(23) \quad I_1 \beta = l;$$

poscia, notando che (II, pag. 136, [12])

$$I_2(\beta - l) = I_2\{H(M, m) + H(e, E)\} = (M \wedge e) \times (m \wedge E),$$

cioè

$$I_2 \beta + l^2 = M \times m \cdot e \times E - M \times E \cdot m \times e,$$

si trae:

$$(24) \quad -I_2 \beta = \mathcal{L}^2 + M \times E \cdot m \times e,$$

essendo \mathcal{L} la funzione di Lagrange. Sicchè, per quanto fu osservato al § 1, $I_2 \beta$ è un invariante per una trasformazione L ; di più il secondo membro di (24) è sempre positivo.

Infine, sempre dalla (20), si trae pure

$$I_3(\beta - l) = I_3 \beta - l I_2 \beta + l^2 I_1 \beta - l^3 = 0,$$

cioè

$$(25) \quad I_3 \beta = I_1 \beta \cdot I_2 \beta.$$

La formula (21) è una generalizzazione di altra ben nota (II, pag. 97, [8]). Il vettore N_1 (espresso sotto forma completamente assoluta) corrisponde al vettore di componenti N_1, N_2, N_3 della nota Memoria di Minkowski (§§ 13 e 14); e infine il secondo membro di (24) è la radice quadrata del determinante della matrice S (§ 13 della stessa Memoria), che viene così ad essere espressa, in modo semplicissimo, mediante il secondo invariante dell'omografia delle tensioni relative.

Matematica. — *Sulle espressioni lineari integro-differenziali.*
Nota di G. ANDREOLI, presentata dal Corrisp. R. MARCOLONGO (1).

1. Le espressioni della forma:

$$\begin{aligned} (1) \quad & \sum_0^m a_r(x) \psi^{(r)}(x) + \int_0^\infty \sum_0^n b_r(xs) \psi^{(r)}(s) ds \\ (2) \quad & \sum_0^m a_r(x) \psi^{(r)}(x) + \int_0^1 \sum_0^p c_r(xs) \psi^{(r)}(s) ds \\ (3) \quad & \sum_0^m a_r(x) \psi^{(r)}(x) + \int_0^\infty \sum_0^n b_r(xs) \psi^{(r)}(s) ds + \int_0^1 \sum_0^p c_r(xs) \psi^{(r)}(s) ds \end{aligned}$$

saranno dette rispettivamente espressioni lineari integro-differenziali di tipo VOLTERRA, FREDHOLM e MISTO, e di primo, secondo o terzo genere, secondo che $m \geq n, p$.

Occupiamoci anzitutto di (1) e (2).

2. Cominciamo dalle espressioni di primo genere; poniamo

$$\psi^{(m)}(x) = \varphi(x).$$

Da note formule risulta che:

$$\psi^{(m-\mu)}(x) = \int_0^\infty \varphi(x) dx^\mu = \int_0^\infty \frac{(x-s)^{\mu-1}}{(\mu-1)!} \varphi(s) ds + P_\mu(x),$$

ove P_μ è un polinomio di grado $\mu-1$, ed è $P'_\mu = P_{\mu-1}$; dunque la (1) e la (2) possono scriversi, senz'altro, rispettivamente:

$$\begin{aligned} (4) \quad & \left\{ \begin{aligned} & a_m(x) \varphi(x) + \sum_1^m \int_0^\infty a_{m-r}(x) \cdot \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} \varphi(s) ds + \\ & + \sum_{m-n}^m \int_0^\infty dt b_{m-r}(xt) \int_0^1 \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} \varphi(s) ds + \sum_0^m a_\mu(x) P_{m-\mu}(x) + \\ & + \sum_{m-n}^m \int_0^\infty b_\mu(xs) P_{m-\mu}(s) ds \end{aligned} \right. \\ (5) \quad & \left\{ \begin{aligned} & a_m(x) \varphi(x) + \sum_1^m \int_0^\infty a_{m-r}(x) \cdot \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} \varphi(s) ds + \\ & + \sum_{m-p}^m \int_0^1 dt c_{m-r}(xt) \int_0^1 \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} \varphi(s) ds + \sum_0^m a_\mu(x) P_{m-\mu}(x) + \\ & + \sum_{m-n}^m \int_0^1 c_\mu(xs) P_{m-\mu}(s) ds. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

(1) Pervenuta all'Accademia il 18 ottobre 1913.

Invertendo con la regola di Dirichlet le integrazioni doppie delle (4) e (5), si vede che si ha:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} a_m(x) \varphi(x) + \sum_1^m \int_0^x a_{m-r}(x) \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} \varphi(s) ds + \\ + \sum_{m-n}^m \int_0^x \varphi(s) ds \cdot \int_s^x b_{m-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt + Q(x) \end{aligned} \right.$$

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} a_m(x) \varphi(x) + \sum_1^m \int_0^x a_{m-r}(x) \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} \varphi(s) ds + \\ + \sum_{m-p}^m \int_0^1 \varphi(s) ds \int_s^1 c_{m-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt + Q_1(x), \end{aligned} \right.$$

ove Q e Q_1 dipendono in modo evidente solo dalle P, a, b, c . È facile vedere che la determinazione delle P è data dalle condizioni iniziali o « al contorno ». Perciò la (6) e (7) si possono porre rispettivamente sotto la forma:

$$(8) \quad a_m(x) \varphi(x) + \int_0^x N(xs) \varphi(s) ds + Q(x)$$

$$(9) \quad a_m(x) \varphi(x) + \int_0^x N_1(xs) \varphi(s) ds + \int_0^1 N_2(xs) \varphi(s) ds + Q_1(x),$$

ove si ponga

$$N(xs) = \sum_1^m \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} a_{m-r}(x) + \sum_{m-n}^m \int_s^x b_{m-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt$$

$$N_1(xs) = \sum_1^m \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} a_{m-r}(x); \quad N_2(xs) = \sum_{m-p}^m \int_0^1 c_{m-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt.$$

Cioè si ha: *Le espressioni integro-differenziali di primo genere, tipo Volterra, si riducono ad espressioni integrali dello stesso tipo e di seconda (o terza) specie; quelle del tipo Fredholm si riducono invece, in generale, ad espressioni integrali miste di seconda (o terza) specie.*

Le ultime si possono però ridurre ad espressioni integrali tipo Fredholm se le a_r sono tutte nulle identicamente, salvo la a_m .

Se le espressioni (1), (2) si eguagliano a funzioni note $f_1(x), f_2(x)$, avremo delle equazioni integro-differenziali. Queste, per quanto si è detto, si trasformeranno in equazioni integrali tipo Volterra, Fredholm e misto, di seconda specie, se $a_m(x)$ è sempre diverso da zero; se no, si avrebbero le equazioni di III specie del Picard.

3. Consideriamo invece le espressioni integro-differenziali di tipo Volterra e Fredholm e II genere:

$$(10) \quad \sum_0^m a_r(x) \psi^{(r)}(x) + \int_0^x \sum_0^m b_r(xs) \psi^{(r)}(s) ds$$

$$(11) \quad \sum_0^m a_r(x) \psi^{(r)}(x) + \int_0^1 \sum_0^m b_r(xs) \psi^{(r)}(s) ds.$$

Procedendo come nel caso n. 2 (delle espressioni di I genere, cioè), si ha che le (10) e (11) si mutano rispettivamente nelle (8) e (9); ma si deve notare che:

$$N(xs) = \sum_1^m \left\{ \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} a_{m-r}(x) + \int_0^x b_{m-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt \right\} + b_m(xs)$$

ed

$$N_2(xs) = \int_0^1 \sum_1^m c_{m-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-2}}{(r-1)!} dt + c_m(xs),$$

mentre N_1 rimane immutato.

Cioè: *Per le espressioni di II genere la trasformazione avviene in modo identico a quelle di I genere.*

Da ciò si ricava che: *le equazioni lineari integro-differenziali di primo o secondo genere tipo Volterra, sono equivalenti ad equazioni integrali tipo Volterra di seconda (o terza) specie; quelle tipo Fredholm, in generale, ad equazioni miste.*

4. Prendiamo infine in esame il caso delle espressioni integro-differenziali di III genere:

$$(12) \quad \sum_0^m a_r(x) \psi^{(r)}(x) + \int_0^x \sum_0^n b_r(xs) \psi^{(r)}(s) ds \quad (m < n)$$

$$(13) \quad \sum_0^m a_r(x) \psi^{(r)}(x) + \int_0^1 \sum_0^n c_r(xs) \psi^{(r)}(s) ds \quad (m < n).$$

Al solito, poniamo:

$$\psi^{(r)}(s) = \varphi(s).$$

per cui si ha immediatamente:

$$\int_0^x \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} \varphi(s) ds - P_r(x) = \psi^{(n-r)}(x) \quad (r \geq 1).$$

Dunque, la (12) e la (13) si potranno porre rispettivamente sotto la forma:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} \left\{ \sum_{n=m}^n a_{n-r}(x) \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} \right\} \varphi(s) ds + \\ & + \int_0^{\infty} dt \cdot \int_0^t \left\{ \sum_1^n b_{n-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} \right\} \varphi(s) ds + \int_0^{\infty} b_n(xs) \varphi(s) ds + Q(x) \\ & \int_0^x \left\{ \sum_{n=m}^n a_{n-r}(x) \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} \right\} \varphi(s) ds + \\ & + \int_0^1 dt \cdot \int_1^t \left\{ \sum_1^n c_{n-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} \right\} \varphi(s) ds + \int_0^1 c_n(xs) \varphi(s) ds + Q_1(x), \end{aligned}$$

ove Q e Q_1 hanno lo stesso significato di prima e dipendono dalle a, b, c, P .

Scambiando nei secondi termini le integrazioni, con la regola di Dirichlet, avremo infine:

$$(14) \quad \int_0^{\infty} N(xs) \varphi(s) ds + Q(x)$$

$$(15) \quad \int_0^{\infty} N_1(xs) \varphi(s) ds + \int_0^1 N_2(xs) \varphi(s) ds + Q_1(x),$$

ove sia:

$$N(xs) = \sum_{n=m}^n a_{n-r}(x) \cdot \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} + \int_s^x \sum_1^n b_{n-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt + b_n(xs);$$

$$N_1(xs) = \sum_{n=m}^n a_{n-r}(x) \cdot \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!};$$

$$N_2(xs) = \int_s^1 \sum_1^n c_{n-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt + c_n(xs).$$

Si sono così ottenute espressioni integrali di prima specie, tipo Volterra o misto.

5. Diamo ora un esempio di tali trasformazioni. Consideriamo l'equazione integro-differenziale del problema dinamico della torsione ereditaria ⁽¹⁾. Essa è stata già ricondotta ad equazioni integrali; però il procedimento seguito non lascia riconoscere se sia o no estendibile.

Con una lieve modifica, quell'equazione si può scrivere, senz'altro,

$$(16) \quad \varpi(t) + \mu \frac{d^2 \varpi(t)}{dt^2} + \mu \int_0^t \frac{d^2 \varpi(\tau)}{d\tau^2} \Phi(t\tau) d\tau = F(t).$$

⁽¹⁾ Volterra, *Leçons sur les équations intégrales et intégro-différentielles*, cap. IV, § 3, pag. 140.

Essa è evidentemente un'equazione di II genere, tipo Volterra. Poniamo dunque:

$$(17) \quad \frac{d^2 \varpi(t)}{dt^2} = \varphi(t).$$

e si avrà:

$$(18) \quad \frac{d\varpi(t)}{dt} = \int_0^t \varphi(\tau) d\tau - c_1 \quad ; \quad \varpi(t) = \int_0^t (t-s) \varphi(s) ds - c_1 t - c_2.$$

Sostituendo queste espressioni nella (16), si ha:

$$(19) \quad \int_0^t (t-s) \varphi(s) ds + \mu \varphi(t) + \\ + \mu \int_0^t \Phi(ts) \varphi(s) ds - (c_1 t + c_2) = F(t),$$

ovvero:

$$(20) \quad \mu \varphi(t) + \int_0^t \{ \mu \Phi(ts) + t-s \} \varphi(s) ds = F(t) + c_1 t + c_2,$$

che è evidentemente un'equazione regolare di Volterra di II specie.

Se poi, in luogo della (16), si avesse l'equazione

$$(21) \quad \varpi(t) + \mu \frac{d^2 \varpi(t)}{dt^2} + \mu \int_0^1 \frac{d^2 \varpi(\tau)}{d\tau^2} \Phi(\tau) d\tau = F(t),$$

con la sostituzione indicata, questa diventa:

$$(22) \quad \mu \varphi(t) + \int_0^t (t-s) \varphi(s) ds + \mu \int_0^1 \Phi(ts) \varphi(s) ds = F(t) + c_1 t + c_2$$

che è un'equazione mista regolare di seconda specie.

6. Passando ora ad occuparci della (3), diremo che essa è di *primo* genere se m è maggiore di n e di p ; di *secondo* genere se è eguale a uno dei due, e maggiore o eguale all'altro; di *terzo* genere se infine è minore di almeno uno di essi.

Con procedimenti analoghi a quelli tenuti nei numeri precedenti, si vede che le espressioni integro-differenziali miste di primo genere, ponendo

$$(23) \quad \psi^{(m)}(x) = \varphi(x),$$

si riducono ad espressioni integrali miste di seconda (o terza) specie:

$$(24) \quad a_m(x) \cdot \varphi(x) + \int_0^x N_1(xs) \varphi(s) ds + \int_0^1 N_2(xs) \varphi(s) ds + Q(x),$$

ove sia:

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} N_1(xs) = \sum_1^m a_{m-r}(x) \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} + \sum_{m-n}^m \int_s^1 b_{m-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt \\ N_2(xs) = \sum_{m-p}^m \int_s^1 c_{m-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt. \end{array} \right.$$

Quelle di secondo genere si trasformano in modo analogo in espressioni integrali miste di seconda (o terza) specie. Però, se $m = n > p$, si avrà che N_2 rimane lo stesso di (25), mentre:

$$(26) \quad N_1(xs) = \sum_{r=1}^m \left\{ a_{m-r}(x) \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} + \int_s^x b_{m-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt \right\} + b_m(xs).$$

Se $m = p > n$, la N_1 rimane immutata, mentre:

$$(27) \quad N_2(xs) = \sum_{r=1}^m \int_s^1 c_{m-r}(xt) \cdot \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt + c_m(xs);$$

ed infine, se $m = n = p$, N_1 ed N_2 di (25) si mutano rispettivamente in (26), (27).

7. È poi chiaro che le espressioni di terzo genere si muteranno in espressioni integrali miste di prima specie:

$$(28) \quad \int_0^x N_1(xs) \varphi(s) ds + \int_0^1 N_2(xs) \varphi(s) ds + Q(x).$$

Evidentemente, se $n > p$, bisogna porre

$$\psi^{(n)}(x) = \varphi(x),$$

ed allora si ha:

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} N_1(xs) &= \sum_{n-m}^n a_{n-r}(x) \cdot \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} + \\ &\quad + \sum_{r=1}^n \int_s^x b_{n-r}(xt) \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt + b_n(xs) \\ N_2(xs) &= \sum_{n-p}^n \int_s^1 c_{n-r}(xt) \cdot \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt. \end{aligned} \right.$$

Se $p = n$, bisogna porre ancora

$$\psi^{(n)}(x) = \varphi(x),$$

ma la $N_2(xs)$ si muta in

$$N_2(xs) = \sum_{r=1}^p \int_s^1 c_{p-r}(xt) \cdot \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt + c_p(xs);$$

se infine $p > n$, si deve porre:

$$\psi^{(p)}(x) = \varphi(x),$$

e con i soliti procedimenti si ricava:

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} N_1(xs) &= \sum_{p-m}^p a_{p-r}(x) \frac{(x-s)^{r-1}}{(r-1)!} + \sum_{r=n}^p \int_s^x b_{p-r}(xt) \cdot \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt \\ N_2(xs) &= \int_s^1 \sum_{r=1}^p c_{p-r}(xt) \cdot \frac{(t-s)^{r-1}}{(r-1)!} dt + c_p(xs). \end{aligned} \right.$$

Meccanica. — *Efflusso da un recipiente forato sul fondo.*
Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sulla permutabilità di due segni di limite.*
Nota del dott. L. ORLANDO, presentata dal Corrisp. A. DI LEGGE.

Stabilire una condizione necessaria e sufficiente affinchè sia

$$(1) \quad \lim_{\alpha \rightarrow \xi} \lim_{y \rightarrow \eta} f(x, y) = \lim_{y \rightarrow \eta} \lim_{\alpha \rightarrow \xi} f(x, y)$$

è un problema di notevole utilità in analisi, tanto più se la condizione riesce semplice e facilmente applicabile agl'importanti casi particolari della (1). Possiamo senz'altro (qualunque sia quella delle usuali definizioni di limite che ci piaccia di adottare) ricondurci al caso (apparentemente particolare) della ricerca di una condizione necessaria e sufficiente per la continuità di una serie di funzioni continue.

Supponiamo, infatti, che le funzioni $u_1(x), u_2(x), u_3(x) \dots$ formino una serie $s(x) = u_1(x) + u_2(x) + u_3(x) + \dots$ convergente in ogni punto di un intervallo (a, b) , e che queste funzioni $u_1(x), u_2(x), u_3(x), \dots$ siano continue nel punto ξ di quest'intervallo. Posto $s_n(x) = u_1(x) + u_2(x) + \dots + u_n(x)$, allora sarà

$$\lim_{\alpha \rightarrow \xi} s(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \xi} \lim_{n \rightarrow \infty} s_n(x);$$

sarà, invece,

$$s(\xi) = \lim_{n \rightarrow \infty} s_n(\xi) = \lim_{n \rightarrow \infty} \lim_{\alpha \rightarrow \xi} s_n(x).$$

La continuità della serie nel punto ξ , traducendosi nella formula

$$s(\xi) = \lim_{\alpha \rightarrow \xi} s(x),$$

lascerà scrivere

$$(2) \quad \lim_{\alpha \rightarrow \xi} \lim_{n \rightarrow \infty} s_n(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \lim_{\alpha \rightarrow \xi} s_n(x).$$

È solo apparente la particolarità di (2) rispetto ad (1), perchè non costituisce specialità il fatto che n tenda all'infinito sui numeri interi (qualunque sia, ripeto, quella fra le usuali definizioni di limite che qui voglia adottarsi).

Assodata la possibilità di occuparci del caso generale, trattando il caso, di particolare apparenza, relativo alle serie, noi subito osserviamo che, per esempio, la serie

$$\sum_{v=1}^{\infty} \left(\frac{3vx}{1+v^2x^2} - \frac{3(v+1)x}{1+(v+1)^2x^2} \right)$$

rappresenta, nell'intervallo $(0, 1)$, la funzione continua $\frac{3x}{1+x^2}$; ora il suo $R_{n-1}(x)$, cioè il suo resto $u_n(x) + u_{n+1}(x) + u_{n+2}(x) + \dots$, vale $\frac{3nx}{1+n^2x^2}$, ed è chiaro che per nessun n fisso si può pretendere che, indipendentemente da x , sia $\left| \frac{3nx}{1+n^2x^2} \right| < \varepsilon$. Anche nella generosa ipotesi espressa da $\varepsilon = 1$, tale relazione, traducendosi nella seguente:

$$3nx < 1 + n^2x^2,$$

o anche $nx < (1 - nx)^2$, ci interdirebbe, per esempio, di assumere $x = \frac{1}{n}$.

Per trovare una semplice condizione, che sia sufficiente ma anche necessaria alla continuità della serie, supponiamo, come prima, che le funzioni $u_1(x)$, $u_2(x)$, $u_3(x)$, ... formino una serie $s(x) = u_1(x) + u_2(x) + \dots$ convergente in ogni punto di un intervallo finito (a, b) , e che siano continue, ognuna per proprio conto, nel punto ξ di quest'intervallo. Imponiamo allora la condizione seguente:

A) Fissato, così piccolo come si voglia, un numero positivo ε , esistono, corrispondentemente, un numero positivo k ed un numero naturale n , tali che, per ogni x , appartenente ad (a, b) ed atto a verificare la relazione $|x - \xi| \leq k$, sia $|R_n(x)| < \varepsilon$.

Questa condizione (valide le relative premesse) è necessaria e sufficiente per la continuità della serie $s(x)$ nel punto ξ . La sufficienza è evidente; la necessità si può subito dimostrare per assurdo. Supponiamo che $s(x)$ sia continua in ξ e che la condizione A) non valga. Allora, a cagione della supposta convergenza della serie nel punto ξ , si potrà, con opportuno n fisso, porre $R_n(\xi) < \frac{\varepsilon}{4}$; ma, negando la condizione A), si deve ammettere che sempre esista, nelle più immediate vicinanze di ξ , qualche x atto a verificare la relazione $|R_n(x)| \geq \varepsilon$. Ora, se x e ξ sono abbastanza vicini, si può scrivere $s_n(x) - s_n(\xi) < \frac{\varepsilon}{4}$, perchè $s_n(x)$ è una somma finita di funzioni continue. Ma allora $s(x) - s(\xi)$, cioè $s_n(x) - s_n(\xi) + R_n(x) - R_n(\xi)$, supera, in valore assoluto, la grandezza $\frac{\varepsilon}{2}$; resta dunque assurdo che $s(x)$ sia continua in ξ .

A titolo d'esercizio, si può aggiungere qualche considerazione importante. Supponiamo che la condizione A) valga in ogni punto di (a, b) ; sia

fissato ε , e si chiamino k_1 ed n_1 il numero k ed il numero n della condizione A), relativi qui al punto a ; si chiamino k_2 ed n_2 quelli relativi al punto $a + k_1$; poi k_3 ed n_3 quelli relativi al punto $a + k_1 + k_2$, ecc. Dico che si potranno determinare questi tratti k_1, k_2, k_3, \dots , in numero *finito*, in modo che ripartiscano tutto l'intervallo (a, b) . Infatti, se dovessero necessariamente assumersi in numero infinito, i loro estremi di destra avrebbero un valore limite $\xi \leq b$: dunque non si potrebbe (per colpa dei punti posti all'immediata sinistra di ξ) far corrispondere a ξ un k tanto piccolo da verificare la A). Osserveremo, ancora, che la funzione $R_N(x)$, relativa ad un arbitrario numero naturale fisso N , risulta anch'essa continua: dunque vale anche per la serie $R_N(x)$ la condizione A); ed allora la A) stessa si può enunciare come segue: fissati ad arbitrio il numero positivo ε ed il numero naturale N , esiste una ripartizione di (a, b) in un numero finito di tratti k_1, k_2, \dots, k_m tali che (in ognuno di essi indipendentemente da x) si possa scrivere $R_{n_1}(x) < \varepsilon, R_{n_2}(x) < \varepsilon, \dots, |R_{n_m}(x)| < \varepsilon$, dove i numeri n_1, n_2, \dots, n_m siano m numeri maggiori ognuno di N . Nei punti di confine deve valere l'uno e l'altro dei due numeri n relativi ai due tratti che vi fanno capo. Questa condizione (*convergenza uniforme a tratti*), che soltanto, dunque, in apparenza differisce dalla condizione A), fu trovata dal professore Arzelà, di buona ed onorata memoria; il prof. Vivanti ne ha dato una semplice dimostrazione diretta. L'enunciato A) mi pare vantaggioso, sia per la semplicità, sia per la più agile applicabilità a questioni più generali.

Di queste cose ho già fatto cenno nei Rendiconti dell'Accademia di Porto, e nei miei numerosi corsi. Richiamo ora su di esse l'attenzione di quest'illustre Accademia, per mettere in luce, più che per altro, alcuni concetti immediatamente applicabili ad utili ed operose ricerche, specialmente in un'eventuale raffinata applicazione ad importanti casi particolari.

Geometria. — *Su alcuni teoremi di geometria piana analoghi a quelli di Max Dehn nella geometria solida.* Nota del prof. G. VACCA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Dopo le classiche ricerche di G. Sforza e di Max Dehn, le quali hanno dimostrato la impossibilità di evitare processi infinitesimali, per dimostrare l'eguaglianza di volume di due piramidi di egual base ed eguale altezza, e le semplificazioni ⁽¹⁾ successivamente apportate alla dimostrazione definitiva di Max Dehn, appariva tuttavia alquanto oscura l'intima ragione del come l'inevitabilità di processi infiniti sia collegata coi problemi dell'eguaglianza dei volumi di poliedri, mentre nulla di analogo si conosceva nel piano.

⁽¹⁾ Per la bibliografia completa, si veda: Amaldi, *Sulla teoria della equivalenza in Questioni riguardanti le matematiche elementari*, di F. Enriquez. Bologna, Zanichelli, 1912, vol. I, pp. 173-190.

Sono riuscito ora a trovare un parallelismo assai notevole, conducente a dimostrazioni dello stesso tipo di quello di Max Dehn, nella geometria piana.

Basta perciò far corrispondere alla sovrapponibilità mediante un moto elicoidale, nello spazio, di due poliedri, quella, nel piano, di due poligoni piani, per mezzo di una *traslazione*.

Ho dovuto perciò introdurre il concetto di eguaglianza per traslazione, che nel piano corrisponde alla eguaglianza per semplice sovrapposizione nello spazio.

È stato inoltre necessario di introdurre un nuovo concetto astratto di angolo, il quale, a mia conoscenza, non aveva ancora formato oggetto delle ricerche nei geometri.

Ho così ottenuti alcuni teoremi, la cui dimostrazione, alquanto più semplice di quella dei corrispondenti teoremi della geometria solida, può contribuire a meglio rendere conto dell'intima essenza dei problemi di questo genere.

Questi teoremi sono probabilmente veri anche senza la condizione restrittiva che è occorsa per la dimostrazione che qui ne ho data. Però non sembra facile toglierla, seguendo la via da me qui esposta.

I. *Angoli orientati*. — Concepisco l'angolo piano come una grandezza avente soltanto una determinata orientazione. In questo senso dirò eguali due angoli rivolti dalla stessa parte ed aventi i lati paralleli e rivolti dalla stessa parte.

A questa grandezza mi pare opportuno di dare il nome di angolo *orientato*. In seguito, dovendo parlare soltanto di angoli di questa specie, per brevità li chiamerò soltanto *angoli*, quando non vi sia luogo ad equivoci.

Gli enti considerati sono suscettibili di *somma*. Se due angoli *orientati* hanno un lato dell'uno parallelo, e rivolto dalla stessa parte ad uno dell'altro, la somma di questi due angoli sarà l'angolo somma di questi due nel senso euclideo, soltanto se i due angoli sono orientati da bande opposte del lato parallelo. Se invece sono orientati dalla stessa banda del lato parallelo, come loro somma potrà anche intendersi il minore dei due angoli contato due volte, ed inoltre la differenza (nel senso euclideo) tra il maggiore e il minore.

Il doppio di un angolo sarà l'angolo stesso contato due volte (e non già un angolo avente ampiezza doppia). E parimenti, se m è un numero intero positivo, m volte un angolo orientato è soltanto l'angolo stesso contato m volte.

Rimane sempre vero, come per gli angoli euclidei, che se un angolo si divide in parti con semirette uscenti dal vertice ed interne all'angolo, esso è somma delle sue parti. Ma se due angoli orientati hanno la stessa ampiezza, ma non sono egualmente orientati, essi potranno avere eguale soltanto la parte egualmente orientata in ciascuno di essi.

L'angolo orientato appare, così, come un'astrazione dalla classe dei semi-raggi contenuti in un angolo euclideo.

L'angolo orientato si può anche considerare come astrazione dall'eguaglianza di due angoli tali che la porzione di piano compresa nell'uno si possa far coincidere con quella compresa nell'altro, per mezzo di una traslazione.

Definiti così a sufficienza questi concetti, ci limiteremo a considerare, da ora innanzi, figure di uno stesso piano.

II. *Eguaglianza per traslazione.* — Diremo *eguali per traslazione* due figure quando l'una possa coincidere con l'altra per mezzo di una traslazione (nel piano considerato).

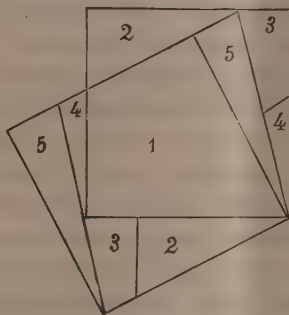


FIG. 1.

Considerando le ordinarie dimostrazioni con le quali si giunge a decomporre in un numero finito di parti eguali due parallelogrammi di egual area, si può facilmente osservare che le singole parti in cui si decompongono i due parallelogrammi di egual area, sono, non soltanto eguali, ma altresì eguali per traslazione. Quindi è facile di persuadersi che

Due parallelogrammi di egual area sono decomponibili in un numero finito di parti eguali per traslazione.

Così ancora è facile vedere, per es., dalla dimostrazione euclidea, che i quadrati dei cateti di un triangolo rettangolo sono decomponibili in un numero finito di parti eguali per traslazione, ciascuna a ciascuna, ad altrettante parti in cui si può decomporre il quadrato dell'ipotenusa. Queste parti sono almeno cinque nel caso più generale, e a quattro soltanto si riducono se i due cateti sono eguali.

Una curiosa conseguenza di queste considerazioni è la seguente: *È possibile di decomporre un qualsivoglia parallelogrammo in un numero finito di parti in modo che queste, dopo aver subito ciascuna una traslazione, riformino il parallelogrammo stesso ruotato di un angolo arbitrario, per es., piccolo a piacere.*

Nel caso di un quadrato, queste parti sono cinque soltanto, come appare da ovvie considerazioni elementari sulla fig. 1.

Si ha così una specie di decomposizione di una rotazione apparente, in un numero finito di traslazioni.

III. *Eguaglianza per traslazione di triangoli.* — Ma le cose procedono in modo completamente diverso per due triangoli di egual area. Infatti, è bensì evidente che si possono decomporre in un numero infinito di parti eguali per traslazione due triangoli di egual area; ma la decomponibilità in un numero finito di parti non è sempre possibile. La ragione di questa impossibilità appare, quando si consideri perchè sia invece possibile la decomposizione, in un numero finito di parti eguali per traslazione, di due parallelogrammi di egual area. La somma degli angoli (interni) orientati di un parallelogrammo è infatti eguale a quattro angoli retti adiacenti, aventi il vertice comune (che chiameremo, più brevemente, un angolo *intero*).

Se ora supponiamo, per un momento, che la decomposizione in poligoni parziali sia possibile senza che alcun vertice delle parti cada sul contorno

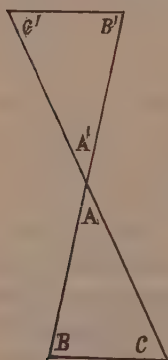


FIG. 2.

dei due parallelogrammi, o entro i lati di alcuna delle parti adiacenti, subito si vede che la somma di tutti gli angoli orientati di ciascuna delle parti, in cui è decomposto ognuno dei due parallelogrammi, è eguale ad un numero intero di angoli *interi*. Infatti formano un angolo intero gli angoli delle parti attorno ad ogni vertice interno al parallelogrammo considerato, e formano pure un angolo intero i quattro angoli del parallelogrammo.

Una ulteriore analisi porta alla considerazione del caso in cui un certo numero di vertici delle parti cade sui lati di uno dei parallelogrammi, o sui lati di qualche parte adiacente. Ma è inutile di proseguire, perchè già sappiamo, dalla geometria elementare, che tale decomposizione è possibile.

Appare invece subito l'impossibilità della decomposizione in un numero finito di parti di due triangoli simmetrici (fig. 2) rispetto ad un vertice, ABC , $A'B'C'$, se la decomposizione si volesse fatta in modo che entro a ciascuno dei due triangoli cadesse un egual numero di vertici dei poligoni parziali, e nessun vertice sui lati di alcuno di essi. In tal caso, infatti, dovendo la somma degli angoli orientati di tutte le parti di ABC essere eguale a quella di tutti gli angoli orientati delle parti di $A'B'C'$, ed essendo la somma degli angoli attorno ai vertici interni di ABC eguale a tanti angoli interni quanti sono i vertici, e tale pure essendo la somma degli angoli interni ad $A'B'C'$, dovrebbe la somma degli angoli del primo triangolo essere eguale a quella del secondo, $A + B + C = A' + B' + C'$.

Ora, tale eguaglianza è manifestamente assurda, secondo la definizione data di angolo orientato.

IV. — Esige un'analisi un po' più complicata il caso in cui entro ciascuno dei due triangoli cada un numero diverso di vertici, e su ciascuno dei lati cada un certo numero di vertici della rete di decomposizione.

Introdurremo perciò il concetto di decomposizione annodata. Diremo cioè *annodate* le parti di un poligono decomposto in poligoni parziali adiacenti, se ogni vertice di un poligono parziale interno al poligono è anche vertice di tutti i poligoni ad esso adiacenti attorno a quel vertice. Dimosteremo allora il teorema:

È impossibile di decomporre in un numero finito di parti annodate ed eguali per traslazione, due triangoli simmetrici rispetto ad un punto.

Supponiamo infatti possibile tale decomposizione ed effettuata. Sia r il numero dei vertici della rete poligonale che divide ABC , i quali cadono entro ABC , ed inoltre cadano m vertici di essa sul lato BC , n sul lato AC , e p sul lato AB , e siano analogamente r' , m' , n' , p' i numeri corrispondenti per il triangolo $A'B'C'$.

Gli otto numeri $r, m, n, p, r', m', n', p'$ sono quindi interi positivi, od alcuno di essi anche nullo. Detti A, B, C, A', B', C' , i sei angoli dei due triangoli, la somma di tutti e sei sarà eguale ad un angolo *intero*. Ed inoltre un angolo piatto avente il vertice BC , ed interno al triangolo ABC , sarà eguale a $A' + B + C$, ed analogamente per gli angoli piatti situati sugli altri lati. Dovendo quindi essere eguali le somme di tutti gli angoli orientati di tutte le parti in cui i due triangoli sono divisi, avrà luogo la seguente eguaglianza:

$$\left\{ \begin{array}{l} m(A' + B + C) + n(A + B' + C) + p(A + B + C') + \\ \quad + r(A + B + C + A' + B' + C') + A + B + C = \\ m'(A + B + C') + n'(A' + B + C) + p'(A' + B' + C) + \\ \quad + r'(A + B + C + A' + B' + C') + A' + B' + C' \end{array} \right.$$

Ora, i sei elementi A, B, C, A', B', C' , sono, per loro natura, del tutto diversi tra loro; quindi, affinchè la precedente eguaglianza abbia luogo, dovranno essere eguali tra loro i coefficienti di questi sei elementi, ciascuno a ciascuno; cioè:

$$\left\{ \begin{array}{l} n + p + r + 1 = m' + r' \\ m + p + r + 1 = n' + r' \\ m + n + r + 1 = p' + r' \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} n' + p' + r' + 1 = m + r \\ m' + p' + r' + 1 = n + r \\ m' + n' + r' + 1 = p + r \end{array} \right.$$

Ora si noti che è lecito di supporre $r \geq r'$ (basta per ciò chiamare triangolo ABC quello appunto per cui $r \geq r'$, ed $A'B'C'$ l'altro).

Sostituendo allora nella sesta di queste eguaglianze i valori di m' ed n' ricavati dalla prima e dalla seconda, si ha:

$$m + n + p + (r - r') + 3 = 0,$$

la quale è impossibile, dovendo esser tutti positivi o nulli gli addendi $m, n, p, r - r'$.

Quindi l'ipotesi fatta della possibilità di una divisione in un numero finito di parti annodate eguali per traslazione, dei due triangoli $ABC, A'B'C'$ è assurda, c. v. d.

V. — Si può togliere in alcuni casi, e rendere meno restrittiva in altri, la condizione che la decomposizione dei due triangoli sia fatta per mezzo di parti annodate. Si può, quindi, in due decomposizioni non annodate, cioè tali che qualche vertice interno di un poligono parziale cada su qualche lato di un poligono adiacente, considerare ogni lato, in tali condizioni, decomposto in due parti, formanti un angolo piatto. Se allora accade che il numero

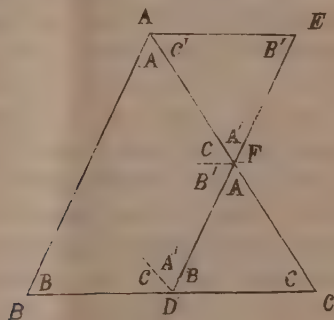


FIG. 3.

di tali vertici aggiunti ai poligoni parziali nell'una e nell'altra decomposizione sia lo stesso in ogni complesso dei lati paralleli appartenenti ai poligoni parziali e coincidenti nell'una e nell'altra decomposizione, le equazioni della dimostrazione precedente sono ancora applicabili.

Ed infine si possono anche considerare, se ciò non accade, come vertici dei poligoni parziali, quelli che son tali per l'uno o per l'altro di due poligoni adiacenti, nell'una o nell'altra decomposizione. Se questo processo non è infinito (il che può talvolta accadere), si è ricondotti al caso di due decomposizioni in parti annodate.

VI. — Parimenti: *È impossibile di decomporre un triangolo ed un parallelogrammo in un numero finito di parti annodate eguali per traslazione.*

Basta dimostrare questa proposizione per un parallelogrammo convenientemente scelto. Dato (fig. 3) il triangolo ABC , essendo D il punto medio della base BC , sceglieremo il parallelogrammo di lati AB, BD . Detti allora $AB C$, gli angoli del triangolo ABC , ed $A' B' C'$, quelli opposti al vertice, gli angoli del parallelogrammo $ABDE$ sono, ordinatamente, $A + C', B; C + A', B'$.

Se allora si suppongono il triangolo e il parallelogrammo decomposti in parti annodate eguali per traslazione, e se sul lato AE cadono s vertici, sul lato ED t vertici, sul lato BD u vertici, sul lato AB v vertici; e della rete che divide il triangolo, su AB cadono p vertici, su BC m vertici, e su AC n vertici, e finalmente se internamente ad ABC cadono r vertici, ed internamente ad $ABDE$ cadono r' vertici, deve aver luogo l'eguaglianza:

$$\left\{ \begin{array}{l} s(A+B'+C') + t(A'+B'+C) + u(A'+B+C) + \\ \quad + v(A+B+C') + (r'+1)(A+B+C+A'+B'+C) = \\ m(A'+B+C) + n(A+B'+C) + p(A+B+C') + \\ \quad + r(A+B+C+A'+B'+C') + A+B+C. \end{array} \right.$$

Questa dà luogo alle sei eguaglianze:

$$\left\{ \begin{array}{l} s+v+r'+1 = n+p+r+1 \\ u+v+r'+1 = m+p+r+1 \\ t+u+r'+1 = m+n+r+1 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} t+u+r'+1 = m+r \\ s+t+r'+1 = n+r \\ s+v+r'+1 = p+r \end{array} \right.$$

Ora, dalla prima e dalla sesta si ricava $n+1=0$, la quale già basta per dimostrare l'impossibilità di tutto il sistema, dovendo i numeri m, n, p , esser tutti interi positivi o nulli. Si conclude quindi l'impossibilità che si voleva dimostrare ⁽¹⁾.

Questo secondo teorema include il precedente (ma non viceversa). Se infatti fosse possibile di decomporre in parti eguali per traslazione i due triangoli opposti al vertice AEF e DCF , sarebbe pur possibile di far lo stesso per il triangolo ABC ed il parallelogrammo $ABDE$, contro il teorema.

⁽¹⁾ Questo teorema si può generalizzare alquanto, come si è fatto per il precedente.

Osserveremo, in ultimo, che con procedimenti assai più semplici si dimostrano queste proposizioni, le quali mi si sono presentate prima di quelle ora dimostrate.

A. — È impossibile di decomporre un triangolo in un numero finito di parallelogrammi. Basta perciò, supposta la cosa possibile, considerare gli angoli alla base dei parallelogrammi aventi le loro basi consecutive sopra la base del triangolo dato, ricordare che la somma degli angoli alla base del triangolo è minore di due retti, ecc.

B. — In qualsivoglia dato parallelogrammo, decomposto in un numero finito di parallelogrammi, ciascuno di questi ultimi ha i lati paralleli rispettivamente a quelli del parallelogrammo dato.

Matematica. — *Sulle condizioni che definiscono assiomaticamente l'integrale.* Nota di EMMA SCIOLETTE, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sopra le serie algebriche appartenenti ad una curva algebrica* ⁽¹⁾. Nota di EDWARD S. ALLEN, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO.

1. In una Memoria ⁽²⁾ che verrà pubblicata nei *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo*, definisco certi caratteri di una serie algebrica di gruppi di punti sopra una curva algebrica, dimostro qualche teorema rispetto a questi caratteri, e ottengo una formola che estende alle serie algebriche qualsiasi una nota formola di De Jonquières ⁽³⁾ relativa alla serie lineari. Qui vorrei dare un riassunto dei risultati che si trovano nella detta Memoria, e far vedere la loro applicazione alla teoria di certe varietà algebriche.

2. Sopra una curva algebrica irriducibile C di genere p , una serie algebrica γ_m^p si definisce come una serie ∞^p di gruppi di m punti della curva, tale che i gruppi siano in corrispondenza biunivoca con i punti di una varietà algebrica a q dimensioni. Se in particolare i gruppi sono in corrispondenza biunivoca coi punti di uno spazio lineare S_p , la serie si chiama lineare e suol scriversi g_m^p invece di γ_m^p . Una serie algebrica si dice *irriducibile* se la varietà corrispondente lo è; si dice *composta* se ogni suo gruppo si divide in un certo numero (> 1) di gruppi di un'altra serie algebrica; altrimenti si dice non composta.

3. m e q si chiamano l'ordine e la dimensione della serie γ_m^p rispettivamente. Il numero dei gruppi che contengono q punti generici fissi della curva C si chiama l'indice ν della serie.

Se in una γ_m^p si sottraggono certi α punti da quei gruppi della γ che li contengono, ne risulta una serie che si dice serie *subordinata* nella γ_m^p

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 14 ottobre 1913.

⁽²⁾ Allen, *Su alcuni caratteri di una serie* ecc. (Rend. di Palermo, 1913).

⁽³⁾ De Jonquières, *Sur les contacts multiples* ecc. (Journ. für d. reine u. a. Math., Bd. 66, 1866); R. Torelli, *Dimostrazione di una formola di De Jonquières* (Rendiconti di Palermo, 1906).

dagli x punti. Data una serie lineare g^m di dimensione m , e una γ_m^2 , se si sottrae ogni gruppo della γ dal gruppo della g che lo contiene, si ottiene una serie che si chiama *residua* della γ rispetto alla g .

4. Premesse queste spiegazioni, possiamo procedere alla definizione dei caratteri accennati nel § 1. Sia data una serie algebrica γ_m^p , irriducibile, non composta, di dimensione q , indice ν , ordine m , sopra una curva algebrica irriducibile C di genere p . Definiamo i numeri z_1, z_2, \dots, z_p , nel modo seguente: z_b sia il numero di quei gruppi di una γ_{m-p+b}^b , subordinata nella

γ_m^p data da $(q-b)$ punti generici, che sono contenuti in una g_{m+p-p}^{m-p} generica. Si vede che z_1 e z_2 sono rispettivamente la z e la Z che il Castelnuovo e R. Torelli ⁽¹⁾ adoperano nelle loro formole per determinare quanti gruppi di una serie algebrica sono dotati di uno o di due punti doppi. È evidente che, se estendiamo la definizione delle z_b al caso $b=0$, z_0 coinciderà coll'indice ν della serie; quindi scriveremo sempre z_0 invece di ν .

5. Una seconda definizione delle z_b è la seguente: z_b è il prodotto dell'indice della γ_p^b residua di una γ_{m-p+b}^b , subordinata nella γ_m^p data da $(q-b)$ punti generici, rispetto ad una g_{m+p-p}^{m-p+b} generica, e del numero dei gruppi della γ_{m-p+b}^b equivalenti ad un suo gruppo generico.

6. I teoremi principali rispetto ai caratteri z_b sono i seguenti:

I. Ogni z , il cui indice superi p , è nulla.

II. Se $z_b = 0$, allora $z_{b+1} = z_{b+2} = \dots = z_p = 0$.

III. Se, per una serie algebrica γ_m^p , abbiamo $z_b > 0$, ma $z_{b+1} = 0$,

allora i gruppi della γ_m^p si ripartiscono in ∞^b serie $\infty^{c-b} \bar{\gamma}$, tali che i gruppi di una stessa $\bar{\gamma}$ sono a due a due equivalenti, e non lo sono mai due gruppi di $\bar{\gamma}$ diverse.

7. L'estensione della formola di De Jonquières dà il numero $d_{k_1 k_2 \dots k_a}$ dei gruppi di una serie algebrica γ_m^p irriducibile, non composta, sopra una curva di genere p , dotati di un punto $(k_1 + 1)$ -plo, di un punto $(k_2 + 1)$ -plo, ..., di un punto $(k_a + 1)$ -plo, e, se $\sum_{i=1}^a k_i$ è minore della dimensione q della serie, di $(q - \sum k_i)$ punti fissi generici della curva.

⁽¹⁾ Castelnuovo, *Sulle serie algebriche ecc.* (Rend. dei Lincei, 1906); R. Torelli, *Sulle serie algebriche ecc.* (Atti del R. Ist. Veneto, 1908).

8. La formola è la seguente:

$$(1) \quad d_{k_1 k_1 \dots k_a} = \frac{(k_1 + 1)(k_2 + 1) \dots (k_a + 1)}{c_1! c_2! \dots c_n!} \sum_{b=0}^a \sum_{h=b}^a (-1)^b z_b y_h h! \times \\ \times \binom{p-b}{h-b} (a-h)! \binom{m-p-h}{a-h}.$$

Le c e le y dipendono dai numeri k_i che danno le molteplicità dei punti multipli.

Le c danno i numeri delle ripetizioni nelle k_i . Cioè

$$k_1 = k_2 = \dots k_{c_1}; k_{c_1+1} = k_{c_1+2} = \dots k_{c_1+c_2}; \dots; k_{c_1+\dots+c_{n-1}+1} = \dots = k_{c_1+\dots+c_{n-1}+c_n}$$

y_h è la somma dei prodotti delle k_i ad h ad h . Vale a dire:

$$y_0 = 1;$$

$$y_1 = \sum_{i=0}^a k_i;$$

$$y_2 = \sum_{i_1=1, i_2=1}^{a, a} k_{i_1} k_{i_2}, \quad i_1 \neq i_2;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$y_{a-1} = \sum_{i_1=1, i_2=1, \dots, i_{a-1}=1}^{a, a, \dots, a} k_{i_1} k_{i_2} \dots k_{i_{a-1}}, \text{ tutte le } i \text{ essendo disuguali};$$

$$y_a = k_1 k_2 \dots k_a.$$

9. Fra i casi speciali di questa formola si trovano quelli dei numeri dei gruppi con uno o due punti doppi, accennati nel § 4. R. Torelli ⁽¹⁾ ne ha dimostrato un altro, che dà il numero d_k dei gruppi aventi un punto $(k+1)$ -plo e $(p-k)$ punti generici fissi:

$$(2) \quad d_k = (k+1) [z_0(m+kp-p) - z_1 k].$$

Il numero $d_{1[a]}$ dei gruppi dotati di a punti doppi e di $(p-a)$ punti generici fissi si calcola subito:

$$(3) \quad d_{1[a]} = 2^a \sum_{b=0}^a \sum_{h=b}^a (-1)^b z_b \binom{p-b}{h-b} \binom{m-p-h}{a-h}.$$

La stessa formola di De Jonquière si deduce dalla (1), ricordando che una serie lineare ha l'indice $z_0 = 1$, e che, secondo § 6, Teorema III,

⁽¹⁾ R. Torelli, *Sui sistemi algebrici di curve ecc.* (Atti della R. Accad. di Torino, a. 1906).

$z_1 = z_2 = \dots = z_p = 0$. In questo caso abbiamo

$$d_{h_1 h_2 \dots h_a} = \frac{(k_1+1)(k_2+1)\dots(k_a+1)}{c_1! c_2! \dots c_n!} \sum_{h=0}^a y_h h! \binom{p}{h} (a-h)! \binom{m-q-h}{a-h} =$$

$$= \frac{(k_1+1)(k_2+1)\dots(k_a+1)}{c_1! c_2! \dots c_n!} \times$$

$$\times [(m-q)(m-q-1)(m-q-2)\dots(m-q-a+1) +$$

$$+ (m-q-1)(m-q-2)\dots(m-q-a+1)p h_1 +$$

$$+ (m-q-2)\dots(m-q-a+1)p(p-1)h_2 +$$

$$+ (m-q-a+1)p(p-1)\dots(p-a+2)h_{a-1} +$$

$$+ p(p-1)\dots(p-a+2)(p-a+1)h_a]$$

Questa è la forma data da R. Torelli nella Nota già citata (1).

10. Dai caratteri z_b di una serie γ_m^p è possibile ricavare le z_b della serie γ_{m-k-1}^{p-k} che si ottiene dalla γ_m^p sottraendo ciascun punto $(k+1)$ -plo dal gruppo della γ_m^p nel quale compare. Chiamiamo questa serie $\frac{k}{\gamma}$, e le sue costanti z_b . Allora queste sono date dalla formola:

$$(5) \quad \frac{k}{z_b} = (k+1)^2 (p-b+1) z_{b-1} + (k+1) [m-q+kp-b(2k+1)] z_b - (b+1) k (k+1) z_{b+1}.$$

Adoperando la (5) ripetutamente, si può arrivare alle z relative alla serie subordinata nella γ_m^p da un aggruppamento qualsiasi di punti multipli.

11. I caratteri z_b , i teoremi intorno ad essi, e la formola (1) trovano una interpretazione iperspaziale interessante nel caso che $q = p$. Si sa che è possibile di rappresentare le x -ple di punti di una curva algebrica di genere p mediante una varietà ad x dimensioni, tale che ad ogni gruppo di x punti corrisponda un punto della varietà, ed uno solo. Sia A questa varietà delle m -ple di punti della curva base C . Ad un punto della curva corrisponde una V_{m-1} , luogo dei punti i cui gruppi corrispondenti sulla curva passano per il punto scelto; chiamiamo B queste V_{m-1} .

12. Una serie γ_m^p sulla curva C corrisponderà ad una varietà $\infty^2 E^2$ dentro la A . I punti che rappresentano gruppi con un punto doppio stanno

(1) R. Torelli, *Dimostrazione di una formula di De Jonquières* (Rend. di Palermo, a. 1906).

in una varietà che può chiamarsi l'involuppo I del sistema delle B , cioè la varietà che contiene l'intersezione di ogni B con quella infinitamente vicina; i punti che rappresentano gruppi con due punti doppi stanno nella varietà doppia della I ; e così di seguito.

13. Adesso conviene dare la definizione iperspaziale delle z_b , che corrisponde a quella data nel § 4. Abbiamo già visto che una γ_m^p vien rappresentata da una $V_p, E^{[p]}$. Ad una γ_{m-p+b}^b subordinata nella γ_m^p da $(p-b)$ punti fissi corrisponde un'altra V_p , che si ottiene nel modo seguente: ∞^b dei punti di $E^{[p]}$ stanno dentro quelle varietà B che corrispondono ai $(p-b)$ punti. Le altre $(m-p+b)$ varietà B per ciascun tale punto hanno per intersezione una V_{p-b} ; il sistema ∞^b di queste V_{p-b} dà la V_p cercata, che sarà chiamata $E^{[b]}$.

14. Ogni serie lineare g_m^{m-p} sulla curva C viene rappresentata da una varietà razionale ad $(m-p)$ dimensioni; diamo il nome Σ a queste varietà. La z_b viene allora definita come il numero delle intersezioni di una $E^{[b]}$ (§ 13) con una Σ generica.

15. Dal fatto che ogni varietà algebrica a $(p=p)$ dimensioni nell' A corrisponde ad una γ_m^p , segue il teorema: *Se dentro la varietà A delle m -ple di punti di una curva di genere p , è data una varietà algebrica E a p dimensioni, la formola (3) indica quanti punti hanno a comune la E , la varietà a -pla dell'involuppo del sistema B dei punti della curva, e $(p-a)$ varietà generiche B , dove le z_b sono definite nel § 11. Bisogna, però, che $a \leq m-p$, e che $a \leq p$.*

Sarebbe facile di trovare, da questo punto di vista, il significato di $d_{k_1 k_2 \dots k_a}$, e quindi un'interpretazione simile della (1).

16. Se, nel caso che consideriamo ($p=p$), $z_b > 0$, ma $z_{b+1} = 0$, i punti della varietà E stanno tutti in ∞^b delle Σ razionali, ∞^{p-b} punti in ciascuna Σ ; ciò segue subito dal teorema III del § 6.

17. Tutto ciò vale nell'ipotesi che $p=p$. Sarebbe possibile di ottenere risultati simili quando $p \neq p$; e anche di ottenerne altri dalla definizione delle z_b data nel § 5. Li omettiamo, però, giacchè sarebbero più complicati che interessanti.

Storia della scienza. — *Études sur Léonard de Vinci. Les précurseurs parisiens de Galilée.* Lettera del prof. P. DUHEM al PRESIDENTE ⁽¹⁾.

Monsieur le Président,

Mon éditeur, MM. A. Hermann et fils, 6 rue de la Sorbonne, à Paris, vous fera parvenir un exemplaire de mon récent ouvrage: *Études sur Léonard de Vinci*: troisième série, *Les précurseurs parisiens de Galilée*. L'Académie dei Lincei a bien voulu recevoir avec faveur l'hommage des deux premières séries de ces études. Je serais très reconnaissant à vous, de lui offrir en mon nom cette troisième série; à elle, de l'accueillir avec la même bienveillance que les deux autres.

Serais-je trop osé, en vous indiquant, avec toute la brièveté possible, le sujet de ce livre?

Lorsqu'on étudie l'oeuvre d'un de ceux qui, au début du XVII^e siècle, ont créé la dynamique, l'oeuvre de Galilée, par exemple, on a coutume d'en opposer ces doctrines à celles d'Aristote; et comme on tient le moyen-âge tout entier pour asservi à la physique péripatéticienne, on croit découvrir un abîme d'une profondeur extrême entre la science médiévale et la science des temps modernes; l'apparition de celle-ci semble une création soudaine, que rien, dans le passé, n'annonçait ni ne préparait.

Une connaissance plus exacte des doctrines professées au sein des écoles du moyen âge, nous conduit à réformer ce jugement. Elle nous apprend qu'au XIV^e siècle les maîtres de Paris, rebelles à l'autorité d'Aristote, avaient construit une dynamique entièrement différente de celle du Stagirite; que cette dynamique contenait déjà, en ce qu'ils ont d'essentiel, les principes appelés à recevoir, de Galilée et de Descartes, une forme mathématique précise et la confirmation expérimentale; que ces doctrines parisiennes s'étaient, dès le début du XV^e siècle, répandues en Italie, où elles avaient rencontré une vive résistance de la part des Averroïstes, gardiens jaloux de la tradition d'Aristote et du grand commentateur; qu'elles avaient été adoptées, au cours du XVI^e siècle, par la plupart des mathématiciens; enfin que Galilée, dans sa jeunesse, avait lu plusieurs des traités où se trouvaient exposées ces théories appelées à recevoir de lui un développement magnifique.

La dynamique de l'école de Paris, au milieu du XIV^e siècle, s'incarne surtout en trois hommes: Jean Buridan, Albert de Saxe et Nicole Oresme.

(¹) L'Accademia si crede in dovere di pubblicare questo riassunto che il prof. P. Duhem ha egli stesso dettato sulla sua opera. La pubblicazione del riassunto invoglierà alla lettura d'uno scritto che certamente determinerà riflessioni polemistiche sopra considerazioni che l'Autore fa a proposito di alcuni principi di dinamica dei maestri di Parigi del secolo XIV, principi che costituiscono una delle glorie di Galileo.

Jean Buridan énonce la loi de l'inertie. Il lui donne une forme que Galilée gardera intacte et dont Descartes, le premier, accroîtra la précision. Celui qui lance un projectile, lui communique un *impetus*; cet *impetus* demeurerait constant dans le mobile si la gravité de ce mobile et la résistance du milieu ne l'atténuaient sans cesse. Cet *impetus* est le produit de la masse du mobile, que Buridan définit comme la définira Newton, et d'une fonction croissante de la vitesse.

Cet *impetus* deviendra l'*impeto* ou *forza* de Léonard de Vinci. Précisant d'une manière inexacte la fonction de la vitesse que Buridan avait eu la prudence de laisser indéterminée, Galilée et Descartes admettront que l'*impetus* est proportionnel à la vitesse; ils en feront l'un son *impeto* ou *momento*, l'autre sa *quantité de mouvement*; corrigeant cette définition erronée, Leibniz donnera, par sa *force vive*, l'évaluation quantitative de l'*impetus* que Buridan s'était borné à décrire d'une manière qualitative.

Un grave lancé vers le haut, monte de plus en plus lentement par ce que la pesanteur, dirigée en sens contraire du mouvement du mobile, atténue l'*impetus* qui s'évanouit au moment où le mobile atteint le point culminant de sa course. Lorsqu'un grave tombe, au contraire, la pesanteur, qui est de même sens que la vitesse du mobile, accroît sans cesse l'*impetus* et, partant, la vitesse.

Ces pensées de Buridan sont si parfaitement conformes à celles de Galilée, que Torricelli, pour vulgariser ces dernières, se prendra, dans ses *Leçons académiques*, les raisonnements, les exemples, et presque le langage du maître parisien.

Là où le mouvement n'est contrarié ni par la tendance naturelle du mobile ni par la résistance du milieu, l'*impetus* demeure constant; le mouvement est uniforme et perpétuel. De cette loi d'inertie, Buridan fait l'application aux orbes célestes; en vertu de cette loi, ceux-ci gardent indéfiniment le mouvement qui leur a été communiqué, au moment de la création, par la « chiquenaude » initiale.

Cette affirmation de Buridan est une des plus considérables qui, au cours des siècles, ait été formulée en physique; pour la première fois, on cessait d'attribuer le mouvement des astres à l'action d'êtres spirituels, d'intelligences séparées de la matière; pour la première fois, on déclarait que les mêmes principes dominaient la mécanique céleste et la mécanique terrestre. On peut dire que la science moderne est née le jour où cette affirmation a été posée.

Albert de Saxe admet toute la dynamique de Buridan; non content de l'exposer avec une grande clarté, il la précise en certains points; il se demande suivant quelle loi s'accélère la chute d'un grave; de cette loi, il propose deux formes: la vitesse est proportionnelle au chemin parcouru, ou bien elle est proportionnelle à la durée de la chute; entre ces deux lois,

il demeure en suspens. Après avoir connu cette hésitation, Léonard de Vinci et Galilée opteront pour la seconde loi.

Dans son *Traité du ciel* où, après minutieuse discussion, il accorde, au mouvement diurne de la terre, la préférence sur le mouvement diurne du ciel, Nicole Oresme adopte, lui aussi, la dynamique de Jean Buridan. Dans un autre écrit où, précurseur de Descartes, il use sans cesse des coordonnées et formule clairement l'idée essentielle de la géométrie analytique, il se propose d'établir la loi du chemin parcouru dans un mouvement uniformément varié; la preuve qu'il en donne est cette *démonstration du triangle* que reprendront Galilée et Descartes. La règle, d'ailleurs, semble avoir été connue, à Paris et à Oxford, avant d'avoir reçu d'Oresme cette justification.

En réunissant les pensées de Buridan, d'Albert de Saxe et d'Oresme, on obtiendrait une part de la doctrine mécanique que l'on croit, communément, inventée en entier par Galilée.

Les Parisiens, d'ailleurs, n'avaient pas attendu Galilée pour faire cette synthèse.

Avant le milieu du XVI^e siècle, un de leurs élèves, le dominicain espagnol Dominique Soto, la regarde comme acquise. Partisan de la dynamique de Buridan, Soto enseigne que la chute d'un grave est uniformément accélérée; que l'ascension d'un grave est uniformément retardée et, pour évaluer le chemin parcouru dans ces mouvements, il fait usage de la règle démontrée par Oresme.

Exposer en détail les découvertes de ces précurseurs parisiens de Galilée: décrire les vicissitudes qu'elles ont éprouvées jusqu'au jour où les grands mécaniciens du XVII^e siècle en ont assuré le triomphe, c'est tout l'objet du livre dont nous offrons le respectueux hommage à l'Accademia dei Lincei.

Croyez, Monsieur le Président, à mon profond respect.

P. DUHEM

Bordeaux, le 1 Octobre 1913.

Correspondant de l'Institut de France.

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Matematica. — Sulle corrispondenze algebriche fra i punti di una curva algebrica. Nota II di CARLO ROSATI, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO.

§ 2.

RAPPRESENTAZIONE DEL SISTEMA DI CORRISPONDENZE SUI PUNTI RAZIONALI DI UNO SPAZIO LINEARE.

7. Enunciamo alcune semplici proprietà, di dimostrazione immediata, che avranno applicazione nel seguito.

In uno spazio lineare $S_{\mu-1}$, un punto o un iperpiano si dicono razionali quando le loro coordinate omogenee possono ridursi intere, moltiplicandole per un conveniente coefficiente di proporzionalità.

In un iperpiano razionale possono determinarsi $\mu - 1$ punti razionali linearmente indipendenti.

Un S_k di $S_{\mu-1}$ si dice razionale quando in esso possono determinarsi $k + 1$ punti razionali linearmente indipendenti, o per esso possono condursi $\mu - 1 - k$ iperpiani razionali lin. indipendenti. Le due definizioni si equivalgono. Dalla prima delle quali discende che è razionale lo spazio a cui appartengono più spazi razionali; dalla seconda, che è razionale la loro intersezione.

La polarità rispetto a una quadrica a coefficienti razionali trasforma i punti razionali negli iperpiani razionali. Se una quadrica a coefficienti razionali è specializzata, il suo spazio doppio, intersezione di iperpiani razionali, è razionale.

8. Sia $(T' T'' \dots T^\mu)$ una base minima per il sistema delle corrispondenze esistenti sulla curva C . Ogni altra corrispondenza U , che non sia a valenza zero, soddisfacendo ad una relazione del tipo

$$(1) \quad U \equiv \lambda_1 T' + \lambda_2 T'' + \dots + \lambda_\mu T^\mu,$$

in cui $\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_\mu$ sono interi non tutti nulli, individua nello spazio $S_{\mu-1}$ un punto razionale (di coordinate $\lambda_1 \dots \lambda_\mu$), che diremo *immagine* della corrispondenza stessa.

Due corrispondenze fra loro dipendenti hanno la stessa immagine. Invero, se

$$(2) \quad V \equiv \lambda'_1 T' + \lambda'_2 T'' + \dots + \lambda'_\mu T^\mu$$

è una corrispondenza dipendente da U , dalla relazione

$$(3) \quad rU + sV \equiv 0$$

si deducono le eguaglianze

$$(4) \quad r\lambda_i + s\lambda'_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, \mu)$$

le quali dicono che i punti di coordinate $\lambda_i \lambda'_i$ coincidono. Reciprocamente, poichè dalle relazioni (1) (2) (4) si deduce la (3), si ha che due corrispondenze aventi la stessa immagine sono dipendenti.

È poi chiaro, inversamente, che *ogni* punto razionale di $S_{\mu-1}$ è immagine di infinite corrispondenze, due a due dipendenti, della curva C .

Esisterà in particolare in $S_{\mu-1}$ un punto razionale O immagine della identità e di tutte e sole le corrispondenze a valenza $(n, 2)$. Si vede inoltre che più corrispondenze sono o no dipendenti secondochè sono o no punti linearmente dipendenti le loro immagini.

9. Date due corrispondenze $U(\alpha, \beta)$ e $V(\alpha', \beta')$ legate alla base dalle relazioni

$$(5) \quad U \equiv \lambda_1 T' + \lambda_2 T'' + \dots + \lambda_\mu T^\mu$$

$$(6) \quad V \equiv \lambda'_1 T' + \lambda'_2 T'' + \dots + \lambda'_\mu T^\mu$$

si può calcolare il loro carattere simultaneo seguendo il procedimento con cui Severi dimostra il teorema di Bezout sulla superficie F con due fasci unisecantisi ⁽¹⁾. Lo riproduciamo qui, per maggior chiarezza, dovendo trarne alcune conseguenze che ci saranno presto utili.

Si osservi, perciò, che le relazioni precedenti danno origine, su F , alle equivalenze lineari

$$(7) \quad U_x + U_y - U \equiv \lambda_1(T'_x + T'_y - T') + \lambda_2(T''_x + T''_y - T'') + \dots$$

$$(8) \quad V_x + V_y - V \equiv \lambda'_1(T'_x + T'_y - T') + \lambda'_2(T''_x + T''_y - T'') + \dots;$$

se allora seghiamo i due membri della prima con la curva V e quelli della seconda con la curva T^i ($i = 1, 2, \dots, \mu$), e indichiamo con Ω_{UV} , Ω_{VT^i} , ω_{ik} rispettivamente i caratteri simultanei delle corrispondenze UV , VT^i , $T^i T^k$, si avranno le uguaglianze

$$\Omega_{UV} = \sum_i \lambda_i \Omega_{VT^i}$$

$$\Omega_{VT^i} = \sum_k \lambda'_k \omega_{ik} \quad (i = 1, 2, \dots, \mu),$$

dalle quali si deduce

$$(9) \quad \Omega_{UV} = \sum_{ik}^{1 \dots \mu} \lambda_i \lambda'_k \omega_{ik}.$$

Supposto in particolare V coincidente con U , otterremo che il carattere di Castelnuovo della corrispondenza U è espresso dalla forma quadratica

$$\Omega = \sum_{ik}^{1 \dots \mu} \lambda_i \lambda_k \omega_{ik}.$$

Questa forma è, per il teorema del n. 3, essenzialmente positiva; il discriminante di essa sarà dunque positivo insieme coi suoi minori principali ⁽²⁾. Da ciò si deduce che la quadrica avente in $S_{\mu-1}$ l'equazione

$$\Omega = \sum_{ik} \omega_{ik} x_i x_k = 0$$

⁽¹⁾ Cfr. Severi, *Sulle corrispondenze ecc.* (loc. cit.), n. 18.

⁽²⁾ Il discriminante di un aggruppamento $(T' T'' \dots T^\mu)$ è nullo, se le corrispondenze sono dipendenti (Severi); positivo, se sono indipendenti (Castelnuovo). Applicando questa osservazione all'aggruppamento (KT) costituito dall'identità K e da una qualsiasi corri-

non è specializzata e non può contenere alcun punto reale (di coordinate tutte reali).

Dalla (9) segue la proprietà:

Due corrispondenze coniugate hanno per immagine due punti coniugati rispetto alla quadrica $\Omega = 0$, e inversamente.

Si vede dunque che ad un aggruppamento ∞^{i-1} di corrispondenze ⁽¹⁾ se ne può associare uno $\infty^{\mu-i-1}$ coniugato; in particolare, considerando il punto O immagine dell'identità K ed il suo iperpiano polare ω , poichè il carattere simultaneo di K e di una corrispondenza $T(\alpha, \beta)$ con u punti uniti è $\alpha + \beta - u$, si giunge alla conseguenza che *le corrispondenze nelle quali il numero dei punti uniti uguaglia la somma degli indici, formano un aggruppamento $\infty^{\mu-2}$.*

10. Si calcoli ora il carattere simultaneo delle corrispondenze UV^{-1} . Per una proprietà che abbiamo già avuto occasione di applicare (n. 5), dalla relazione (6) si deduce l'altra

$$V^{-1} \equiv \lambda'_1 T'^{-1} + \lambda'_2 T''^{-1} + \dots + \lambda'_\mu T'^{\mu-1},$$

la quale dà origine, su F, alla equivalenza lineare

$$(10) \quad V_x^{-1} + V_y^{-1} - V^{-1} \equiv \lambda'_1 (T_x'^{-1} + T_y'^{-1} - T'^{-1}) + \\ + \lambda'_2 (T_x''^{-1} + T_y''^{-1} - T''^{-1}) + \dots;$$

se allora seghiamo i due membri della (7) con la curva V^{-1} e quelli della (10) con la curva T^i ($i = 1, 2, \dots, \mu$), e indichiamo rispettivamente con $\Omega_{UV^{-1}}$, $\Omega_{T^i V^{-1}}$, $\bar{\omega}_{ik}$ i caratteri simultanei delle corrispondenze UV^{-1} , $T^i V^{-1}$, $T^i T^{k-1}$, si giungono alle uguaglianze

$$\Omega_{UV^{-1}} = \sum_i \lambda_i \Omega_{T^i V^{-1}}$$

$$\Omega_{T^i V^{-1}} = \sum_k \lambda'_k \bar{\omega}_{ik},$$

dalle quali si deduce

$$(11) \quad \Omega_{UV^{-1}} = \sum_{ik}^{1 \dots \mu} \lambda_i \lambda'_k \bar{\omega}_{ik}.$$

spondenza $T(\alpha, \beta)$ di grado virtuale ν ed avente u punti uniti, si giunge alla disuguaglianza

$$\left| \begin{array}{cc} 2p & \alpha + \beta - u \\ \alpha + \beta - u & 2\alpha\beta - \nu \end{array} \right| \geq 0,$$

valendo il segno $=$ quando e soltanto quando la T è dipendente dall'identità, cioè (n. 2) è dotata di valenza. Si ottiene così l'elegante criterio di Severi che caratterizza le corrispondenze a valenza (Severi, *Sopra alcune proprietà aritmetiche ecc.*).

⁽¹⁾ *Aggruppamento ∞^{i-1}* significa la totalità delle corrispondenze che dipendono da i corrispondenze fra loro indipendenti.

Ed in particolare, supposto V^{-1} coincidente con U^{-1} , otteniamo che il carattere K della corrispondenza U è espresso dalla forma quadratica

$$K = \sum_{ik}^{1 \dots \mu} \lambda_i \lambda_k \bar{\omega}_{ik}.$$

Se allora consideriamo in $S_{\mu-1}$ la quadrica di equazione

$$K = \sum_{ik}^{1 \dots \mu} \bar{\omega}_{ik} x_i x_k = 0,$$

la (11) dice che *due corrispondenze anticoniugate hanno per immagine due punti coniugati rispetto ad essa.*

Da ciò segue che la quadrica $K = 0$ non può essere specializzata.

Ed invero, se fosse tale, poichè la sua equazione è a coefficienti interi, il suo spazio doppio dovrebbe essere razionale (n. 7); ma allora, indicando con U una corrispondenza avente l'immagine contenuta in tale spazio, e con V una corrispondenza *qualsiasi*, le UV sarebbero anticoniugate, e quindi $U^{-1}V$ sarebbero coniugate. Seguirebbe che l'immagine di U^{-1} sarebbe un punto doppio della quadrica $\Omega = 0$.

11. Nel sistema di corrispondenze esistenti sulla curva C associamo ad ogni corrispondenza T la sua inversa T^{-1} : poichè l'inversa di ogni corrispondenza dipendente da T dipende da T^{-1} , fra i punti razionali dello spazio $S_{\mu-1}$ si viene con ciò a stabilire una corrispondenza biunivoca involutoria J , che è facile caratterizzare. Siano infatti P e P' le immagini di T e di T^{-1} , e si consideri l'iperpiano π polare di P rispetto alla quadrica $\Omega = 0$. Poichè ogni corrispondenza avente l'immagine contenuta in π è coniugata di T e quindi anticoniugata di T^{-1} , si deduce che il punto P' è il polo di π rispetto alla quadrica $K = 0$. Dunque: *La J è l'omografia prodotto delle due polarità rispetto alle quadriche $\Omega = 0$ e $K = 0$.*

Dal fatto che l'omografia J è involutoria, segue che le polarità su dette dovranno essere permutabili; inoltre al fascio (Ω, K) apparterranno due sole quadriche specializzate i cui spazi doppi S_{μ_1-1}, S_{μ_2-1} ($\mu_1 + \mu_2 = \mu$) saranno gli spazi fondamentali per la J .

Vediamo ora quali sono le quadriche specializzate del fascio (Ω, K) .

Si osservi, perciò, che le corrispondenze aventi per immagini punti uniti dell'omografia J devono essere dipendenti dalle loro inverse, e quindi ad esse equivalenti o residue. Allora, poichè le corrispondenze $T + T^{-1}$ e $T - T^{-1}$ sono l'una equivalente, l'altra residua della sua inversa, si deduce che le loro immagini sono i punti MN in cui la congiungente PP' incontra gli spazi fondamentali S_{μ_1-1}, S_{μ_2-1} : queste intersezioni dovranno perciò essere punti razionali. Ma abbiamo visto (n. 6) che per la prima i caratteri ΩK hanno uguali valori, per la seconda hanno valori contrari; dunque M

appartiene alla quadrica $\Omega - K = 0$ ed N alla quadrica $\Omega + K = 0$. E siccome i punti *razionali* M, N non possono appartenere alla quartica base del fascio (Ω, K) , perchè $\Omega = 0$ non contiene alcun punto reale, si deduce che $\Omega - K = 0$ ed $\Omega + K = 0$ sono le quadriche specializzate del fascio che hanno per spazi doppi S_{μ_1-1} ed S_{μ_2-1} .

Di qui discende che S_{μ_1-1} ed S_{μ_2-1} , come spazi doppi di quadriche a coefficienti interi, sono razionali (n. 7); e che le corrispondenze le cui immagini sono contenute nel primo, avendo uguali i caratteri Ω e K , sono equivalenti alle loro inverse, mentre quelle che hanno le immagini nel secondo sono residue delle loro inverse.

Si possono allora assegnare due semplici significati ai numeri μ_1 e μ_2 . Indicando con h, k le caratteristiche dei determinanti $|\omega_{ik} - \bar{\omega}_{ik}|$ ed $|\omega_{ik} + \bar{\omega}_{ik}|$, sarà manifestamente $\mu_1 = \mu - h$, $\mu_2 = \mu - k$; e poichè è $\mu_1 + \mu_2 = \mu$, si deduce $\mu_1 = k$, $\mu_2 = h$. Dunque: *Le caratteristiche dei determinanti $|\omega_{ik} + \bar{\omega}_{ik}|$ $|\omega_{ik} - \bar{\omega}_{ik}|$ indicano quante sono le corrispondenze indipendenti che sono rispettivamente equivalenti o residue delle loro inverse.*

OSSERVAZIONE 1^a. — Una corrispondenza simmetrica (coincidente con la sua inversa) ha l'immagine contenuta in S_{μ_1-1} . Reciprocamente, fra le infinite corrispondenze aventi per immagine un punto M di S_{μ_1-1} , ne esistono delle simmetriche: abbiamo infatti visto che se T è una qualsiasi corrispondenza la cui immagine è nello spazio razionale $S_{\mu_2} \equiv (MS_{\mu_2-1})$, la corrispondenza simmetrica $T + T^{-1}$ ha per immagine il punto M . Da ciò segue che μ_1 rappresenta il numero base delle corrispondenze simmetriche.

OSSERVAZIONE 2^a. — Il punto O , immagine dell'identità e di ogni corrispondenza a valenza, è situato in S_{μ_1-1} . Applicando allora allo spazio razionale $S_{\mu_2} \equiv (OS_{\mu_2-1})$ la considerazione precedente, si giunge alla proprietà: *Le corrispondenze indipendenti che aggiunte alle loro inverse danno origine a corrispondenze dotate di valenza, sono in numero di $\mu_2 + 1$.*

OSSERVAZIONE 3^a. — Il caso $\mu_1 = 1$, in cui la J è un'omologia armonica col centro in O , dà la proprietà: *Se le corrispondenze simmetriche di una curva sono tutte a valenza, ogni corrispondenza in cui il numero dei punti uniti uguaglia la somma degli indici è residua della inversa; e reciprocamente.*

Ciò vale in particolare per le curve ellittiche (singolari), in cui la J è un'involuzione ordinaria sopra una retta (Severi).

Matematica. — *Sulle varietà di Jacobi.* Nota II di RUGGIERO TORELLI, presentata dal Socio E. BERTINI.

In questa Nota espongo dapprima alcune osservazioni sulle varietà di Jacobi, strettamente connesse a due miei lavori precedenti ⁽¹⁾. Assegno poi una formula sulle curve tracciate entro una varietà di Jacobi a moduli generali ⁽²⁾.

§ 1. — Osservazioni sulle varietà di Jacobi.

1. Data in una varietà Picardiana V_p una curva \bar{C} di genere > 1 , applicando ad essa tutte le trasformazioni di 1^a specie di V_p , si ha un sistema ∞^p di curve C , tale che da ogni punto di V_p ne escono ∞^1 . Questo sistema di curve può essere transitivo ovvero ripartirsi in ∞^{p-i} sistemi ∞^i transitivi, situati su varietà Picardiane V_i di una congruenza di indice 1: nel primo caso le C appartengono a V_p ; nel secondo appartengono alle dette V_i (cfr. M, n. 6). Orbene, la prima osservazione che vogliamo fare è questa: si possono distinguere i due casi a seconda del comportamento che presentano le C uscenti da un punto. Si ha cioè il seguente criterio:

I. Se, preso un punto \bar{P} di V_p , il cono \bar{K} delle tangenti alle C uscenti da \bar{P} appartiene allo spazio \bar{S}_p tangente in \bar{P} a V_p , lo stesso avviene in ogni altro punto, e le C appartengono a V_p . Se invece \bar{K} appartiene a uno spazio \bar{S}_i con $i < p$, lo stesso avviene in ogni altro punto, e le C appartengono a varietà Picardiane V_i .

È chiaro, intanto, che se le C appartengono a varietà Picardiane V_i ($i < p$), in ogni punto P le tangenti alle C da esso uscenti sono contenute nello spazio S_i tangente in P alla V_i che passa per P .

Supponiamo ora, inversamente, che il cono \bar{K} delle tangenti alle C uscenti da un certo punto \bar{P} appartenga a uno spazio \bar{S}_i ($i < p$). Poichè le C uscenti da un punto qualunque P possono ottenersi applicando a quelle uscenti da \bar{P} la trasformazione di 1^a specie che porta \bar{P} in P , segue che il cono K delle tangenti alle C che escono da P appartiene a uno spazio S_i

⁽¹⁾ *Sulle serie algebriche ecc.* [Rend. Pal., tom. XXXVII (1914)]; *Sulle varietà di Jacobi* [Questi Rend., vol. XXII (1913)]. Designerò questi due lavori, rispettivamente, coi simboli M, N.

⁽²⁾ Nell'enunciato del n. 7 è specificato in che senso va intesa nel presente lavoro la generalità dei moduli. La legittimità della frase, ammessa tacitamente finora, è stata testè rigorosamente provata dal Severi (Comptes rendus, 27 janvier 1913).

univocamente determinato da P (e contenuto nello spazio S_p tangente a V_p in P). Tutti gli S_i così ottenuti saranno allora gli S_i tangenti alle varietà V_i di un certo sistema ∞^{p-i} di indice 1; e ogni C è contenuta in una V_i . Le V_i risulteranno allora varietà Picardiane.

Dalle considerazioni fatte segue la verità dell'enunciato.

2. La varietà Jacobiana V_p , immagine della g_p di una curva C_p del genere p , contiene un sistema ∞^1, Σ , di varietà W_{p-1} immagini dei punti di C_p (ossia delle g_p individuate dalle p -ple di punti con un punto fisso). Il sistema Σ ammette come varietà base la varietà w_{p-2} immagine delle g_p speciali. Intorno a questa varietà w_{p-2} , conviene tener presente le seguenti osservazioni:

a) Consideriamo per un momento le ∞^p varietà W_{p-p} immagini delle g_p di C_p ($1 \leq p \leq p-2$), ossia delle g_p individuate dalle p -ple con p punti fissi; e osserviamo che una W_{p-p} non può contenere una congruenza d'indice 1 di varietà Picardiane V_i . Le V_i infatti sarebbero varietà di livello costante per $p-i$ integrali di 1^a specie indipendenti di quella W_{p-p} , quindi per $p-i$ integrali indipendenti di 1^a specie di V_p . Allora entro V_p esisterebbe una congruenza di indice 1 di varietà Picardiane ∞^i ; le V_i sarebbero varietà di questa congruenza; e tutte le W_{p-p} apparterrebbero ad essa: il che è assurdo (¹). Poichè la varietà w_{p-2} , di cui si parlava poco fa, è bir. identica alle varietà W_{p-2} , concludiamo che se V_p possiede una congruenza di indice 1 di varietà Picardiane V_i ($i < p-2$), la w_{p-2} non può appartenere a tale congruenza. Si noti poi che, se $i > 1$, le V_i segano la w_{p-2} in varietà V_{i-2} che, com'è facile vedere, non possono essere multiple; ne segue adunque:

II. Se V_p possiede una congruenza d'indice 1 di varietà Picardiane V_i , la w_{p-2} (non può essere contenuta in una V_i se $i \geq p-2$) non può appartenere alla congruenza se $i < p-2$. Inoltre, in un punto generico della w_{p-2} l' S_{p-2} ad essa tangente e l' S_i tangente alla V_i passante per quel punto hanno comune un S_{i-2} se $i > 1$ (quel punto, se $i = 1$), e non uno spazio più ampio.

b) Abbiain detto che la w_{p-2} è immagine delle g_p speciali. Precisamente: preso un suo punto generico P, e detti S_p, S_{p-2} gli spazi tangenti in esso alla V_p e alla w_{p-2} , esistono p varietà W_{p-1} di Σ tangenti in P

(¹) Si può anche dimostrare per via algebrica la proprietà in questione, osservando che se una varietà V possiede una congruenza di indice 1 di varietà aventi il sistema canonico di ordine zero, il sistema canonico di V, se esiste ed è di ordine > 0 , è composto colla congruenza; e ricordando la costruzione che il Severi dà, sulla curva C_p , del sistema canonico di una W_{p-p} (questi Rendiconti, vol. XX, pag. 541). Da tal costruzione infatti, mediante una formula del Comessatti (Atti Istituto Veneto, tom. LXIX), facilmente si trae che il sistema canonico di una W_{p-p} ha il grado effettivo > 0 .

ad un qualunque S_{p-1} del fascio (S_p, S_{p-2}) ; questa p -pla di varietà di Σ è l'immagine di un gruppo della g_p^1 rappresentata da P . Così:

III. Ai gruppi della g_p^1 rappresentata da P sono associati proiettivamente gli S_{p-1} del fascio (S_p, S_{p-2}) . Una curva γ uscente da P , e non tangente ivi alla w_{p-2} , è immagine di una serie ∞^1 d'ordine p di C_p , la quale si scinde nella g_p^1 rappresentata da P , e in un'altra serie. Quest'ultima ha a comune colla detta g_p^1 il gruppo associato all' S_{p-1} individuato dallo spazio S_{p-2} e dalla tangente in P a γ .

3. Data nella varietà Jacobiana V_p una curva $\bar{\gamma}$ di genere > 1 , applichiamo ad essa tutte le trasformazioni di 1^a specie che portano un punto qualunque di $\bar{\gamma}$ in un punto P fissato genericamente sulla w_{p-2} . Otterremo così ∞^1 curve γ uscenti da P ; ognuna di esse è immagine di una serie di ordine p di C_p , la quale si decompone nella g_p^1 rappresentata da P e in un'altra serie γ_p^1 , avente un gruppo Γ a comune colla detta g_p^1 . Ora domandiamoci: il gruppo Γ varia al variare della γ ? Si vede subito che la risposta è affermativa, e cioè

IV. Dato un qualunque gruppo della g_p^1 , esistono sempre serie γ_p^1 che lo contengono.

E infatti, detti al solito S_p, S_{p-2} gli spazi tangenti in P alle varietà V_p, w_{p-2} , e detto K il cono costituito dalle tangenti in P alle γ , un S_{p-1} variabile del fascio (S_p, S_{p-2}) sega K in generatrici che non possono essere tutte fisse (contenute cioè in S_{p-2}): ciò per la proprietà I, se γ appartiene a V_p ; per la II, se $\bar{\gamma}$ appartiene a una varietà Picardiana meno ampia. Allora dalla proprietà III segue subito la verità dell'asserto (1).

§ 2. — Sulle curve tracciate entro una varietà Jacobiana a moduli generali.

4. Fra due curve sovrapposte C_p, C'_p abbiasi una corrispondenza T di indici α, β . Il gruppo dei β punti di C'_p omologhi di un punto variabile di C_p descrive una serie γ_β^1 biraz. identica a una certa involuzione, d'ordine $\varepsilon \geq 1$, di C_p (2); l'indice di γ_β^1 vale $\frac{\alpha}{\varepsilon}$.

(1) In questa involuzione sono coniugati due punti se, e solo se, hanno in T uno stesso gruppo di gruppi omologhi. Se T ha valenza $\gamma \neq 0$, è certo $\varepsilon = 1$: com'è facile vedere.

(2) La proprietà in questione è applicata in N , al n. 5. Avverto che in N , a pag. 101, rigo 13° dal basso, bisogna dire così: Esistono ∞^1 serie γ_p^* specializzate di Σ_p^* , ciascuna delle quali contiene un gruppo della g_p^1 individuata dalla detta p -pla; prendiamone una, $\bar{\gamma}_p^*$, contenente appunto la detta p -pla; siano $A_1 A_2 \dots A_h$ i suoi punti fissi; ecc.

Chiamando omologhi due punti quando sono contenuti in uno stesso gruppo della γ_β^1 , si ha su C_p una corrispondenza simmetrica Θ , di indici $\frac{\alpha}{\varepsilon}(\beta - 1)$. Orbene, è facile vedere che se T ha la valenza γ , Θ ha la valenza $\frac{\alpha - \gamma^2}{\varepsilon}$. Ne segue che

Se T ha la valenza γ , essa possiede, su C_p , $2\alpha(\beta + p - 1) - 2\gamma^2 p$ punti di diramazione.

OSSERVAZIONE. — La molteplicità di un punto di diramazione di C_p è data dal numero dei punti doppi contenuti nel corrispondente gruppo della γ_β^1 .

Supponiamo, per es., che tra i gruppi della γ_β^1 passanti per un certo punto P' di C_p ve ne sian due coincidenti in uno G' , e che per G' il punto P' sia doppio. Allora P' conta per due punti doppi della serie γ_β^1 , e quindi ogni punto di C_p avente G' come gruppo di punti omologhi in T è un punto di diramazione doppio per T .

5. Sopra una curva C_p abbiasi una serie $\gamma_n^1[\nu\pi z]$, priva di punti multipli variabili. Chiamando omologhi due punti allorchando sono contenuti in uno stesso gruppo di γ_n^1 , si ha una corrispondenza simmetrica T di indici $\nu(n - 1)$: se questa ha valenza γ , diremo che la serie γ_n^1 è a valenza γ . Di una serie $\gamma_n^1[\nu\pi z]$ a valenza si possono subito notare due proprietà:

A) La valenza γ non può superare l'indice ν ; e posto $\gamma = \nu - \omega$, si ha $z = \omega p$ ($\omega \geq 0$). Ciò risulta subito dal confronto delle due espressioni

$$2\nu(n + p - 1) - 2z, \quad 2\nu(n - 1) + 2\gamma p$$

che danno entrambe il numero dei punti doppi di γ_n^1 : l'una, in virtù di una nota formula di Schubert; l'altra, in virtù del principio di corrispondenza di Cayley-Brill.

B) Se $\omega > 0$, nessun integrale di 1^a specie di C_p può dare somma costante lungo i gruppi di γ_n^1 ; quindi deve essere $\pi \geq p$, e γ_n^1 non può essere composta con un' involuzione (irrazionale).

6. Sopra una curva C_p abbiasi una serie $\gamma_n^1[\nu\pi z]$ a valenza $\nu - \omega$, dotata di punti doppi e di diramazione in numero finito; e siano anche in numero finito x le coppie di punti comuni a due gruppi di essa serie. Proponiamoci di calcolare il numero x .

Per questo, consideriamo la corrispondenza simmetrica T nella quale sono omologhi due punti allorchando appartengono a uno stesso gruppo di γ_n^1 . Pel numero dei punti di diramazione di T troviamo due espressioni. L'una è, secondo il n. 4,

$$2\nu(n - 1)[\nu(n - 1) + p - 1] - 2(\nu - \omega)^2 p.$$

L'altra espressione si ha osservando che i punti di diramazione della corrispondenza T provengono:

1°) dai punti di diramazione della serie γ_n^1 : ognuno di questi è punto di diramazione $(n-1)$ -plo per T ;

2°) dai gruppi di γ_n^1 dotati di punto doppio: i rimanenti $n-2$ punti di un tal gruppo sono punti di diramazione semplici per T ;

3°) dalle x coppie di punti comuni a due gruppi della γ_n^1 : ogni punto di una tal coppia è punto di diramazione doppio per T (ved. n. 4, Osserv.).

Troviamo così pel numero dei punti di diramazione di T anche l'espressione

$$(n-1)[2n(v+\pi-1)-2\omega p] + \\ + (n-2)[2v(n+p-1)-2\omega p] + 4x.$$

Paragonando le due espressioni trovate, si ha la formula

$$(1) \quad 2x + n(n-1)\pi - (2n-3)\omega p + (v-\omega)^2 p^2 - vp + \\ + (n-1)[n(v-1) + v(n-1) - v^2(n-1)] = 0.$$

Mediante questa formula si potrebbe ad esempio ritrovare quella che dà il genere della serie costituita dalle coppie di punti omologhi in una corrispondenza a valenza.

7. Si supponga ora che sia $n=p$, e che la serie data sia priva di gruppi speciali ⁽¹⁾: talchè sarà $v=\omega p$ (cfr. M, § 1). La formula precedente diviene allora

$$(2) \quad v^2(p-1)^3 - 2p(p-1)(p-2)v - p^2(p-1)(\pi-1) - 2xp = 0.$$

Possiamo così enunciare il seguente teorema:

Entro la varietà Jacobiana V_p di una curva C_p priva di corrispondenze simmetriche singolari, si abbia una curva γ di genere π , non appoggiata alla w_{p-2} immagine delle g_p speciali, nè appartenente all'involuppo delle W_{p-1} immagini dei punti di C_p . Se v è il numero dei punti in cui γ incontra le W_{p-1} , e x il numero, supposto finito, delle varietà comuni a due di tali W_{p-1} e che bisecano la γ , tra i caratteri nominati intercede la relazione (2).

Se $p=2$, il numero x rappresenta il numero dei punti doppi della curva γ . Tenendo poi presente che il numero base di V_2 vale 1 (Severi), facilmente si vede che il grado virtuale di γ vale $\frac{1}{2}v^2$; e la (2) si riduce allora ad esprimere che il carattere d'immersione di γ è nullo.

⁽¹⁾ Quindi di punti fissi: cfr. N, n. 1. Parlando di serie di un dato ordine, si sottintende, salvo avviso contrario, che non abbia punti fissi.

Fisica. — *La costante dielettrica dell'azoto ad alte pressioni.* Nota di E. BODAREU, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

Fisica. — *La costante dielettrica dell'idrogeno ad alte pressioni.* Nota di A. OCCHIALINI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Solfati anidri* (CdSO_4 con Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4)
Nota VII ⁽¹⁾ (seguito) di G. CALCAGNI e D. MAROTTA ⁽²⁾, presentata dal Socio E. PATERNÒ ⁽³⁾.

Sistema $\text{CdSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$.

I risultati sono raccolti nella tabella III e nel diagramma fig. 3.

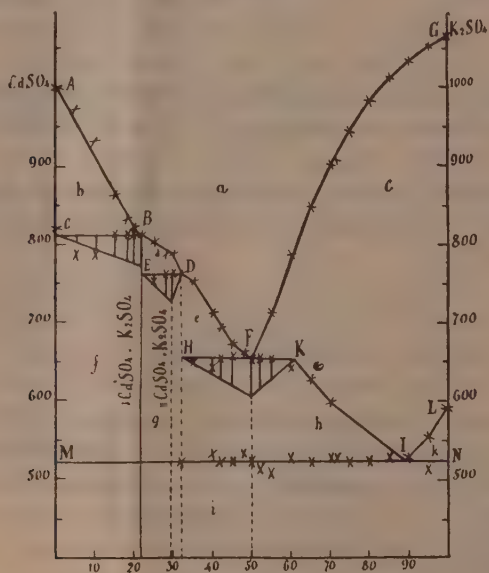


FIG. 3.

Questo sistema, per quanto più semplice del precedente, ha offerto notevoli difficoltà nell'interpretazione dei fenomeni presentatisi e nella descrizione delle curve.

⁽¹⁾ V. questi Rendiconti pag. 873.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della sanità, di Roma.

⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1913.

TABELLA III.

K_2SO_4 % in peso	$CdSO_4$ % in peso	Mol. % K_2SO_4	Mol. % $CdSO_4$	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temperatura di formazione di $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$	Temperatura di formazione di $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$	Temp. di decompo- sizione delle solu- zioni solide	Temp. di trasform. dei due componenti
100	0	100,00	0	1066°	—	—	—	—	590°
95	5	95,79	4,21	1053	—	—	—	553°	513
90	10	91,50	8,50	1034	—	—	—	—	528
85	15	87,15	12,85	1013	—	—	—	—	528
80	20	82,75	17,25	983	—	—	—	—	523
75	25	78,20	21,80	945	—	—	—	—	523
71,5	28,5	75,00	25,00	908	—	—	—	—	526
70	30	73,61	26,39	903	—	—	—	598	528
65	35	68,95	31,05	848	—	—	—	628	523
60	40	64,20	35,80	788	640°	—	—	—	528
55	45	59,38	40,62	713	653	—	—	—	508
52	48	56,44	43,56	?	653	—	—	—	513
50	50	54,46	45,54	—	653	—	—	—	523
48	52	52,47	47,53	663	—	—	—	—	533
45	55	49,50	50,50	673	658	—	—	—	523
42	58	46,41	53,59	693	653	—	—	—	523
40	60	44,35	55,65	713	643	—	—	—	533
35	65	39,17	60,83	753	648	—	—	—	—
32	68	36,00	64,00	763	—	—	—	—	523
30	70	33,88	66,12	788	—	763°	—	—	—
28	72	31,74	68,26	788	—	763	—	—	—
25	75	28,54	71,46	803	—	753	—	—	—
22	78	25,23	74,77	813	—	—	—	—	—
20	80	23,02	76,98	823	—	—	813°	—	—
18	82	20,79	79,91	833	—	—	813	—	—
15	85	17,42	82,58	863	—	—	813	—	—
10?	90	11,71	88,29	933	—	—	788	—	—
5?	95	5,92	94,08	973	—	—	788	—	—
0	100	0	100,00	1000	—	—	—	—	820

La curva di fusione ABDFG presenta un minimo e due gomiti, sulla cui esistenza non vi è alcun dubbio. Il campo d'esistenza delle soluzioni solide si estende fino alla concentrazione di ca. 61 % K_2SO_4 , il quale miscuglio forma un eutettico con il composto $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$. L'eutettico F si trova alla concentrazione di 50 % di ciascun componente e alla temperatura di 653°; esso si estende da 61 % a 32 % K_2SO_4 . Da F la curva di fusione risale regolarmente fino al 32 % K_2SO_4 dove presenta un primo gomito alla temp. di 763°. I miscugli successivi hanno tutti una sola e notevole fermata alla temp. di 763° oltre il punto di cristallizzazione iniziale. Questo fatto e le altre circostanze, che non comparisce più l'eutettico a 653° e che la massima fermata a 763° è data da miscugli intorno al composto $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ le cui percentuali dei componenti sono 29,48 % K_2SO_4 e 70,52 % $CdSO_4$, ci inducono ad ammettere che esso si formi al disotto di questa temperatura. Il suo campo d'esistenza limitato ha reso difficile la sua determinazione; ma sulla sua formazione si esclude ogni dubbio, appunto perchè le poche miscele ripetute più volte hanno costantemente dato gli stessi effetti termici. Come prova indiretta può servire la frequenza di questo tipo di composto, tipo Langbeinite, da noi in altri casi riscontrato e da Mallet preparato con molti metalli bivalenti. La sua formazione conferma ancora una volta l'analogia tra Cd e Mg.

Dal punto D la curva sale fino in B, dove presenta un altro gomito alla temp. di 813° e alla concentrazione di 22 % K_2SO_4 . I miscugli successivi fino al $CdSO_4$ puro, che hanno i primi punti di cristallizzazione sull'ultimo tratto rettilineo AB, presentano soltanto un notevolissimo punto di fermata a 813°. È vero che si è nelle vicinanze del punto di trasformazione di $CdSO_4$, ma l'effetto termico è troppo forte, perchè si possa confondere con esso; inoltre alcuni miscugli K_2SO_4 come per es. il 32 %, a questa temperatura subiscono perfino un sopraraffreddamento. Le curve di raffreddamento, d'altra parte, che non presentano più il punto di fermata a 763° nè altro fenomeno, scendono in modo molto regolare; è quindi evidente che debba svolgersi una reazione più complessa.

Poichè la massima fermata la presenta proprio la massa fusa con 32 % K_2SO_4 , si deve concludere che si formi il composto $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$. Composti di questo tipo con K_2SO_4 finora, pare non siano stati preparati, e per questa circostanza si sarebbe desiderato anche da noi una conferma della sua formazione con un esame microscopico; ma la mancanza di mezzi per eseguirlo ce lo ha impedito. In ogni modo, per via termica la sua esistenza è indiscutibile. Come prova indiretta può servire l'esistenza di composti identici con Na_2SO_4 e la considerazione che il rapporto tra i componenti è poco diverso da quello della Langbeinite.

I miscugli con 5 % e 10 % K_2SO_4 non hanno presentati effetti termici molto regolari; ma questo si deve ad una loro parziale decomposizione durante il riscaldamento.

Per proseguire la descrizione del diagramma, lungo la KIL si decompongono le soluzioni solide e al disotto di MN si trova la modificazione β di K_2SO_4 .

Da quanto precede il diagramma risulta così diviso:

- a) campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e $CdSO_4$ primario;
- c) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e soluzioni solide c ;
- d) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $3 CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- e) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $2 CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- f) campo di contemporanea esistenza di $3 CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ e β - $CdSO_4$ solidi;
- g) campo di contemporanea esistenza di $3 CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ e $2 CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- h) campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e $2 CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- i) campo d'esistenza dei composti e dei componenti nelle modificazioni β .
- k) campo d'equilibrio tra soluzione solida c e β - K_2SO_4 ;

Concludendo: $CdSO_4$ con Li_2SO_4 non forma nessun composto; con Na_2SO_4 forma tre composti, come $MgSO_4$: $3 CdSO_4 \cdot Na_2SO_4$, $CdSO_4 \cdot Na_2SO_4$, $CdSO_4 \cdot 3 Na_2SO_4$ finora sconosciuti; con K_2SO_4 forma due composti, anch'essi finora sconosciuti: $3 CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ e $2 CdSO_4 \cdot K_2SO_4$.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente*. Nota di I. BELLUCCI e R. CORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Spettri di assorbimento di alcuni sali dell'uranio* ⁽¹⁾. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e UGO PERRET, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In continuazione di studi precedenti di uno di noi ⁽²⁾, abbiamo esaminato gli spettri di assorbimento di alcuni sali dell'uranio, sia nella forma uranilica, sia nella uranosa; e nella presente Nota riferiamo brevemente sui risultati ottenuti, mentre la Memoria completa, con diagrammi e fotografie degli spettri più importanti, comparirà nella Gazzetta chimica.

⁽¹⁾ Nella presente Nota si deve a me il piano del lavoro e l'interpretazione dei risultati ottenuti; lo studente sig. Perret ha eseguito con mia piena soddisfazione la preparazione dei miscugli e la loro fotografia collo spettrografo Hilger. A. M.

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, XXI, 2 (850-854).

Per quanto concerne la tecnica adoperata, rimandiamo alla prima Nota su questo argomento, limitandoci a osservare che anche in questo caso si è potuta studiare la sola parte visibile dello spettro; per la fotografia dell'ultravioletto, che in questi ultimi anni ha fornito tanti risultati interessanti, non erano a nostra disposizione i mezzi necessari.

Si sono fatte anzitutto alcune osservazioni spettrografiche relativamente alla formazione di composti di addizione fra urea e nitrato di uranile, di cui già ci si occupò nel precedente lavoro ⁽¹⁾. In soluzione diluita pare che

non esista alcun composto, perchè una soluzione $\frac{\text{mol.}}{20}$ di nitrato presenta lo stesso spettro sia in assenza, sia in presenza di urea: in soluzione concentrata però le cose vanno diversamente. L'aggiunta del 30 % di urea a una soluzione al 40 % p. di nitrato uranile Kahlbaum ne fa virare il tono del giallo dal citrino al dorato, e lo spettro pure si mostra diverso. Potendo supporre che tale azione sia dovuta alle, sia pur deboli, proprietà basiche dell'urea, si è comparativamente esaminato lo spettro della stessa soluzione al 40 % di nitrato, che conteneva circa 1 % di NH_3 (la cui soluzione si era aggiunta sino a intorbidamento incipiente): anche qui il colore vira al giallo vivo. Gli spettri di assorbimento delle tre soluzioni hanno il medesimo aspetto generale; una banda stretta nella parte meno rifrangibile, e una, più dilatata, verso il violetto. Ma nel caso del nitrato puro, i loro centri si trovano rispettivamente alle lunghezze di onda 487 e 468,4; nella soluzione con urea sono a 497,5 e 475; in quella con ammoniaca, a 492 e 471. Come si vede, l'urea ha alterato la posizione delle bande di assorbimento assai più dell'ammoniaca, mentre, se avesse agito come base, ci si sarebbe dovuto attendere l'opposto. È dunque assai più verosimile che nella soluzione concentrata esista un prodotto di addizione, e aggiungiamo che questa conclusione è confermata da esperienze sulla ripartizione del nitrato uranilico fra acqua e alcool amilico, che saran rese note fra poco.

Con altre osservazioni si è raccolto nuovo materiale per la questione già accennata nel precedente lavoro, se i sali uranilici siano capaci di addizionare ammine. Si è studiato con maggiori dettagli il caso del malato uranilico, che dà uno spettro abbastanza ricco di righe osservabili col nostro

apparecchio. In una soluzione $\frac{\text{mol.}}{10}$ (da un miscuglio di cloruro uranilico e malato potassico) si osserva una banda sottile col centro verso 505, una più larga, col centro a 487, e un'ultima mal distinta, perchè vicina all'assorbimento generale, col centro verso 471. A questa soluzione si aggiunse poi potassa, ammoniaca, piridina, anilina, sino a intorbidamento incipiente nel primo caso, in eccesso negli altri: i liquidi filtrati (che si mantengono solo

(¹) loc. cit., pag. 622.

per qualche ora, e poi danno un precipitato più o meno abbondante) danno spettri che sono praticamente identici per la posizione delle bande, mentre le piccole differenze che possono osservarsi nel contorno dei loro orli non superano quelle che si hanno ripetendo la fotografia di una stessa soluzione. Al posto delle tre bande è sottentrata in ogni caso una banda unica, il cui centro si trova fra 492 e 491, mentre l'assorbimento della parte più rifrangibile si è un po' esteso. Tale somiglianza ci autorizza a concludere che l'uranile faccia parte, in ogni caso, dello stesso gruppo, cioè l'anione uranilomalico studiato chimicamente e polarimetricamente dall'Itzig, e che le ammine, come la potassa, agiscano solo per la loro funzione basica, escludendosi così la formazione di particolari complessi. Per quanto poi riguarda, in generale, le relazioni fra costituzione e spettro di assorbimento, è assai degno di nota il fatto (confermato, come vedremo, negli altri casi) che, mentre nelle soluzioni dove l'uranile funziona da catione gli spettri di assorbimento sono assai ricchi di bande, ne sono assai povere quelle ove esso ha una funzione anormale, facendo parte dell'anione.

Nel caso di questo malato si è voluto vedere se si manteneva la regolarità osservata da Bolton e Marton, che cioè l'aggiunta dell'acido libero conferisce maggiore nettezza alle bande; ma invece lo spettro del miscuglio di una molecola di malato uranilico con sei di ac. malico presenta un aspetto più sfumato.

Questi risultati han servito di norma per lo studio degli altri sali, dove si è cercato soprattutto di riconoscere la variazione dello spettro coll'alcalità del liquido, mentre si è usata, volta per volta, la base che appariva più conveniente. Anche questi sali furono ottenuti in soluzione $\frac{\text{mol.}}{10}$ per doppia decomposizione fra cloruro uranilico e sale alcalino, e addizionati poi di base sino a intorbidamento incipiente: la quantità necessaria varia un po' da volta a volta, ma corrisponde all'incirca a un equivalente di base per un atomo di uranio.

Il tartrato uranilico dà uno spettro di tre bande: una, sottile, col vertice a 505; una, più sfumata, col vertice, difficile a precisare, verso 485, e una terza, che si intravede appena sull'orlo dell'assorbimento generale, col vertice verso 471. Questi numeri, come si vede, sono praticamente identici a quelli che dà il malato, e ciò va d'accordo colla grande analogia di costituzione fra questi sali. L'aggiunta di potassa determina però nello spettro in questione una variazione che concorda solo qualitativamente con quella osservata nel malato: le tre bande, cioè, divengono solo assai più sfumate e difficili a identificare, ma non scompaiono, e i loro centri possono localizzarsi a 512, 494, 475: di queste, la mediana è la più intensa, e per la sua posizione corrisponde all'unica che può osservarsi nel malato.

Lo spettro del citrato uranilico presenta due bande: una abbastanza stretta, che comparisce sino dagli spessori minimi, col vertice a 495; l'altra più larga e sfumata, col vertice intorno a 477. L'aggiunta di potassa (in questo caso, in quantità equivalente all'uranio) determina la scomparsa quasi completa delle bande, solo riuscendosi a intravederne una nella parte mediana dello spettro, verso 492 (?).

Lo spettro del lattato, nel quale è assai sviluppato l'assorbimento generale, oltre che dell'estremità violetta, anche della rossa dello spettro, per la quale invece la maggioranza dei sali uranilici è abbastanza trasparente, mostra una banda debole, col centro intorno a 489, e una più larga e meglio definita, col centro a 475. Per aggiunta di alcali, aumenta assai l'assorbimento generale ai due estremi, mentre sono scomparse le due bande.

Il chinato uranilico mostra nel suo spettro una sola banda di assorbimento, col vertice intorno a 494. Per aggiunta di anilina (preferita alla potassa perchè questa, anche in piccola quantità, determinava dopo breve tempo un precipitato), scompare anche questa banda, e si ha uno spettro continuo.

Come risulta da studi eseguiti in questo laboratorio, e che presto saranno resi noti, i sali uranilici dei tre acidi ossibenzoici, per i loro anormali caratteri di solubilità, mostrano di essere internamente complessi. Questo risulta anche dai caratteri ottici: la soluzione del salicilato è di un bel rosso vivo, e rossastra è pure quella del paraossibenzoato, solo l'm-ossibenzoato presentando all'incirca il giallo consueto dei sali uranilici, mentre all'esame spettrografico le bande caratteristiche sono così indebolite che si possono appena intravedere.

Nei suoi interessanti studi, H. C. Jones ha mostrato che, col graduale trasformarsi dello spettro di assorbimento, si può seguire l'ossidazione dei sali uranosi in uranilici. Abbiamo voluto vedere se, allo stesso modo, si poteva facilmente seguire la doppia decomposizione fra un sale uranilico e un sale alcalino, e se ne sono scelti gli anioni in modo da dare in ogni caso un sale uranilico poco o anormalmente jonizzato, e dotato quindi di spettro possibilmente caratteristico. Si sono così esaminati gli spettri di assorbimento dei miscugli di solfato uranilico Kahlbaum con $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{4}$, $\frac{3}{4}$ della quantità equivalente di malato potassico. Il miscuglio con $\frac{1}{4}$ di malato presenta una banda abbastanza stretta e non molto intensa, col vertice a 490, una più larga e più forte a 472, mentre una terza si intravede sul limite dell'assorbimento completo, e può grossolanamente localizzarsi verso 440. Il miscuglio con $\frac{2}{4}$ di malato dà uno spettro praticamente identico al precedente, mentre quello con $\frac{3}{4}$ se ne differenzia per la posizione delle tre bande, che hanno il

centro rispettivamente a 505, 487, 471. Se ricordiamo che lo spettro del solfato uranilico, secondo Deussen (¹), presenta bande a 488.5, 472.5, 456, 441, e quello del malato, come risulta dalla presente Nota, a 505, 485, 471, ne deduciamo che questo metodo ottico, almeno col dispositivo usuale, non sembra prestarsi a determinazioni molto esatte, in quanto che si riesce ad osservare solo l'uno spettro, o l'altro, sfuggendo le sfumature intermedie (²).

Dal fatto, poi, che anche col miscuglio a $\frac{2}{4}$ prevale lo spettro del solfato, e solo coi $\frac{3}{4}$ compare quello del malato, si può qualitativamente dedurre che l'affinità fra uranile e malatojone è dello stesso ordine di quella col solfatojone.

Analoghe osservazioni si fecero con miscugli di solfato uranilico e tartrato potassico, nelle stesse tre proporzioni. Il primo miscuglio presenta due bande abbastanza ben definite, coi vertici a 490 e 472, e due, meno definite, e sfumate verso il violetto, coi vertici a 456 e 444. Il secondo miscuglio presenta solo le tre bande a 490, 472, 456, mentre il terzo miscuglio mostra ancora tre bande, ma coi vertici a 505, 486, 471, ossia identiche a quelle del tartrato. Il comportamento è dunque uguale a quello del malato, a meno di dettagli secondari (come p. es. il mantenersi, nei miscugli col tartrato, della banda a 456, propria del solfato, la quale invece nel caso del malato è irricognoscibile fin da principio), onde le conclusioni tratte allora ne risultano confermate.

Sono pure stati fotografati molti spettri di sali organici dell'uranio tetravalente, ottenuti mescolando una soluzione di cloruro uranoso col corrispondente sale alcalino, in soluzione diluita (per lo più $\frac{\text{mol.}}{10}$); e per abbreviarne la descrizione, riassumiamo qui il loro carattere generale.

Nella parte visibile, questi spettri di assorbimento mostrano:

A: un gruppo di due o tre bande, sempre definite, a volte nettissime, fra le λ 680 a 650 circa.

B: una banda, per lo più mal definita, che può anche mancare, fra 610 e 587.

C: una banda, che col diminuire degli spessori si riduce a una striscia sottile, e che si espande soprattutto verso il violetto, col vertice a 560-540.

D: una banda larga, e sempre mal definita, dove può identificarsi un vertice verso 500 e, nei casi più favorevoli, un altro secondario, a 490.

(¹) Kayser, Spektroskopie, III, 424.

(²) Osservazioni spettrofotometriche, colle quali l'assorbimento può valutarsi quantitativamente, darebbero forse migliori risultati.

E: infine, nel più dei casi, una banda larga e mal distinta, col vertice verso 440, sebbene in alcuni casi, invece di essa, si possano osservare (F) due bande, coi vertici al di là e al di qua di 440.

Ecco ora la descrizione dei singoli spettri:

Malato uranoso. — Gruppo A: due bande, 684, più sottile, e 662, più larga; B = 605; C = 556; D, un vertice verso 499; E = 441 circa.

Malato uranoso + ac. malico libero. — L'aggiunta di acido ha avuto per effetto di rendere in generale le bande più sfumate, facendo addirittura scomparire le più mal sicure. Si osserva così: A = 678 e 666; C = 556; D = 499.

Tartrato uranoso. — A = 676, sottile, e 668, più larga; B = 608; C = 556; D = un vertice verso 501; E = 441, circa.

Chinato uranoso. — Il suo spettro è notevole per la ricchezza e nettezza delle bande nella regione rossa. Si ha: A = 684, 671, assai sottile, 655, 639; B = 601; C = 542; D, un vertice a 499; F = 473 e 427 appena accennate.

Chinato uranoso con eccesso di chinato potassico. — L'aggiunta ha avuto anche qui per effetto una diminuzione della trasparenza. Si ha: A = 687, 671, sottilissima, 604, 636; B = 591, meglio definita che non nel sale puro; C = 542; D = 497; mentre più oltre si manifesta l'assorbimento generale che non permette di stabilire se esistano altre bande nella parte più rifrangibile.

Citrato uranoso. — A = 678, 662, più larga, 658; B manca; C = 555; D, un vertice mal definito a 497; E = 437, incerta.

Lattato uranoso. — A = 671, finissima, 664, abbastanza larga, 649, sottile; B manca; C = 550; D, relativamente netta, con due vertici a 501 e 484; E = 437.

L'aggiunta di acido lattico libero a questa soluzione non ne fa variare molto l'aspetto generale, solo facendo scomparire una delle bande A, forse per fusione con un'altra, avendosi così le bande seguenti: A = 672, finissima, 659, abbastanza larga; B manca; C = 551; D, due vertici, uno a 503, e uno, assai poco netto, a 481; E = accenno di banda a 437.

Glicolato uranoso. — A = 671, 662, 649; B manca; C = 548; D, due vertici, verso 499 e 484; E = 437, circa.

Ossalato uranoso. — A = 680, assai sottile, e 665; B = 601, mal definita; C = 562; D, due vertici a 507 e 496; E = 439, circa.

Uranotetraossalato potassico di Kohlschütter ⁽¹⁾. — Questo sale si distingue, oltre che per la sua colorazione intensissima, per la nettezza delle sue bande, che si espandono poco anche per una grande variazione nello spessore dello strato attraversato, onde si dovette farne più fotografie, a di-

(¹) Ber., 34, 1901 (3630)

luizione sempre crescente, per poter avere una completa idea del suo spettro di assorbimento. Dalla fotografia della soluzione più concentrata, più che la posizione delle bande si potè dedurre la posizione dei massimi di trasparenza, che, entro i limiti dello spettro fotografabile col nostro dispositivo, sarebbero verso: 723; 716; 585; 531; 456; 417 (dove è notevole la trasparenza nell'estremo violetto), mentre dalle altre soluzioni si deducono le bande: A = 679, sottile, e 663; B manca; C = 560; D, due vertici, uno più netto a 503, e uno, assai indeciso, fra 484 e 473; E = 437, circa.

Uranomalonato potassico. — A = 672, media larghezza, 684, sottilissima, 627, abbastanza larga; B = 587, qui abbastanza distinta, a differenza del più dei casi; C = 545; a partire da questa zona l'assorbimento generale si fa sempre più completo, sicchè a fatica si intravedono le bande D (verso 500) ed E (verso 437).

Chimica. — *Sulla trasformazione del dibenzaldifenilidrotetrazone nel deidrobenzalfenilidrazone e nel benzilosazone.* Nota di R. CIUSA e B. TOSCHI, presentata dal Socio E. CIAMICIAN.

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.* Nota VIII di L. MASCARELLI e G. BRUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.* Nota IX di L. MASCARELLI e M. NEGRI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica-fisica. — *Velocità di reazione nelle trasformazioni fototropiche.* Nota di M. PADOA e TERESA MINGANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Su alcuni palladonitriti di metalli bivalenti fissati per mezzo di basi organiche.* Nota di G. SCAGLIARINI e G. B. ROSSI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sali doppi tra alogenuri e nitrato di argento* ⁽¹⁾.
Nota di G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Il comportamento che gli alogenuri dei metalli monovalenti mostrano ad alta temperatura verso i corrispondenti nitrati è stato, fino ad oggi, assai poco studiato.

Le esperienze si limitano a quelle di Van Eyk ⁽³⁾, che prese in esame il sistema: $\text{TiNO}_3 + \text{TiI}$; egli trovò che questi due sali danno luogo a formazione di cristalli misti, con lacuna di miscibilità.

Hellwig ⁽⁴⁾ studiò il comportamento, per via umida, degli alogenuri di argento nelle soluzioni del corrispondente nitrato. Le sue esperienze condussero a stabilire la formazione di due sali doppi ben definiti, $\text{AgI} \cdot 2\text{AgNO}_3$, $\text{AgI} \cdot \text{AgNO}_3$, tra ioduro e nitrato; di un sale doppio pure ben definito, $\text{AgBr} \cdot \text{AgNO}_3$, tra bromuro e nitrato, e la mancanza di formazione di complessi tra cloruro e nitrato di argento.

Ho voluto vedere, per mezzo dell'analisi termica, se questo stesso comportamento si verifichi anche ad alta temperatura.

Vennero perciò sperimentate le seguenti tre coppie di sali: $\text{AgNO}_3 + \text{AgCl}$; $\text{AgNO}_3 + \text{AgBr}$; $\text{AgNO}_3 + \text{AgI}$. Sarebbe stata mia intenzione di studiare pure il comportamento, verso il nitrato, del cianuro e del solfocianuro di argento; ma le miscele di questi sali, già a una temperatura inferiore a quella di fusione, si decompongono violentemente, esplodendo. La fusione delle miscele studiate venne fatta in provette di vetro infusibile, e assai lentamente, giacchè, riscaldandole bruscamente e al disopra del punto di fusione, si ha una leggera scomposizione del nitrato di argento.

Per vedere se questa scomposizione fosse tale da alterare la composizione iniziale delle miscele, venne determinato, per ogni sistema, il contenuto in AgNO_3 nella massa solidificata di miscele la composizione delle quali giaceva in varie parti del diagramma.

Le analisi dimostrano che la decomposizione è assai piccola, e arriva al massimo al 2 %, cosicchè non ho creduto necessario di riportare queste correzioni nei diagrammi.

Per la misura delle temperature servirono un termoelemento $\text{Pt} - \text{Pt} + \text{Rh}$ e un galvanometro Siemens ed Halske.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 18 ottobre 1913.

⁽³⁾ Van Eyk, Kon. Akad. d. Wetensch. Amsterdam (Proc.) 2, 98 (1901).

⁽⁴⁾ Karl Hellwig, Zeitschr. f. Anorg. Chem., 25, 157, (1900).

A cagione poi della grande tendenza, che hanno i sali di argento, a dare forti sopraraffreddamenti, era necessario, specie a temperatura bassa, di agitare la massa per poter così cogliere con maggior precisione i punti di solidificazione delle varie miscele. Nonostante queste precauzioni, alcune miscele, e specialmente quelle intermedie del sistema $\text{AgNO}_3 + \text{AgI}$, solidificano lentamente e subiscono sopraraffreddamenti così forti che, alle volte, la massa solidifica apparentemente vetrosa.

I sali adoperati furono tutti da me preparati in laboratorio partendo dall'argento metallico, ed alla fusione si mostrarono assai puri.

Il peso delle varie miscele dei sali fu sempre di dieci grammi.

Sistema $\text{AgNO}_3 + \text{AgCl}$.

Il punto di fusione del nitrato di argento risultò a 210° , in buon accordo con quello dato da H. J. Hissink ⁽¹⁾ e da Van Eyk ⁽²⁾ (209°), da Zawidzky ⁽³⁾ (204.6°), e da A. Ussow ⁽⁴⁾ (208°).

Il punto di trasformazione di questo sale venne da me trovato a 155° : alquanto inferiore, quindi, a quello dato dai sopracitati autori ($159-160^\circ$).

Il cloruro di argento, secondo Zemčuzhny ⁽⁵⁾ e Carnelley ⁽⁶⁾, fonde a 451° ; secondo W. Botta ⁽⁷⁾, a 460° ; dalle mie esperienze risultò a 454° , in ottimo accordo con quello dato da C. Sandonnini ⁽⁸⁾ (455°). Questi due sali non danno luogo a formazione di alcun composto.

I rami della curva di cristallizzazione primaria (vedi diagramma fig. 1) discendono dai punti di fusione di AgCl e di AgNO_3 e si tagliano in un punto eutettico a 160° e a circa 75 mol. % di nitrato di argento.

Mentre sulle curve di raffreddamento l'arresto eutettico appare ancora evidente per le miscele assai ricche in AgCl , esso è assai debole e quasi scompare per la miscela a 90 mol. % di AgNO_3 . Si ha quindi formazione di cristalli misti, in limiti ristretti, dalla parte del nitrato di argento. Il punto di trasformazione di AgNO_3 , che si nota nelle curve di raffreddamento con forti arresti, viene notevolmente abbassato per aggiunta di piccole quantità di AgCl fino a 85° , alla quale temperatura la trasformazione rimane costante per tutte le altre miscele.

(1) H. J. Hissink, Zeitschr. f. ph. Chem., 32, 537 (1900).

(2) Van Eyk, Zeitschr. f. ph. Chem., 30, 430 (1899).

(3) Zawidzki, Zeitschr. f. ph. Chem., 47, 721 (1904).

(4) A. Ussow, Zeitschr. f. anorg. Chem., 38, 419 (1904).

(5) F. S. Zemčuzhny, Zeitschr. f. anorg. Chem., 57, 267 (1908).

(6) Carnelley, Journ. Chem. Soc., 33, 273 (1878).

(7) W. Botta, Centralbl. f. Miner. u. Geol. u. Pal., 5, 138 (1911).

(8) C. Sandonnini, B. Accad. dei Lincei, 21, 1^a, 480 (1911).

La miscela eutettoide tra cloruro e nitrato di argento giace forse a 92 mol. % di AgNO_3 ; ma dalle durate di arresto non si può dedurre con sicurezza la concentrazione precisa.

Come probabilmente a bassa, anche ad alta temperatura non si ha formazione di alcun composto tra i due sali (V. tabella 1^a, fig. 1).

Sistema AgNO_3 — AgBr .

Il punto di fusione del bromuro di argento da me ottenuto è a 420° , in buon accordo con quello dato da Mönkemeyer ⁽¹⁾ (422°), da C. e Sandonnini ⁽²⁾ (419°).

Come appare dal diagramma fig. 2, la curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di fusione del bromuro di argento fino alla temperatura di circa 188° , dove si nota un evidente gomito; poi, per miscele più ricche in AgNO_3 , dapprima si abbassa sino a un punto eutettico a 75 mol. % di AgNO_3 e a 155° , e poi risale gradatamente al punto di fusione del nitrato di argento puro.

Le miscele da 0 a 55 mol. % di AgNO_3 presentano tutte, oltre il primo, un secondo arresto alla temperatura di 188° gradi circa, il quale presenta un massimo di durata per la miscela a 50 mol. % di AgNO_3 . A questa concentrazione l'arresto eutettico a 155° scompare: si ha quindi la formazione di un composto decomponibile alla fusione e al quale spetta la formula $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgBr}$.

Le curve di solidificazione delle miscele da 95 a 100 mol. % di AgNO_3 non presentano arresto eutettico, ma un intervallo di cristallizzazione dovuto alla soluzione, in limiti ristretti, di AgBr in AgNO_3 .

Il punto di trasformazione del nitrato di argento si abbassa fortemente per la miscela a 97.5 mol. % di AgNO_3 ; poi rimane costante per le altre miscele a una temperatura di circa 80° , sino a sparire in corrispondenza del composto.

L'eutettoide tra $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgBr}$ e AgNO_3 giace a 96 mol. % di AgNO_3 . (V. tabella 2^a, fig. 2).

Sistema AgNO_3 — AgI .

I dati termici ottenuti in questo sistema sono raccolti nella tabella 3^a e nel diagramma fig. 3.

Il punto di fusione dell'ioduro di argento da me adoperato giaceva a 548° , e il punto di trasformazione a 140° . Questi due punti sono poco discosti da quelli trovati da Mönkemeyer ⁽³⁾ (552° e 143°) e da Sandonnini ⁽⁴⁾ (546° e 142°); si discostano assai di più da quelli dati da Alph. Steger ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ K. Mönkemeyer, N. Jah. f. M. G. P., 22, Bb., 1, (1906).

⁽²⁾ C. Sandonnini, R. Accad. dei Lincei, 21, 2°, 197.

⁽³⁾ K. Mönkemeyer, loc. cit.

⁽⁴⁾ C. Sandonnini, R. Accad. dei Lincei, 21, 2°, 199.

⁽⁵⁾ Alph. Steger, Zeitschr. f. anorg. Chem., 38, 419 (1904).

Questi due sali danno luogo alla formazione di un composto, ma, a differenza del sistema precedente, questo composto è stabile alla fusione.

Dal punto di fusione dell'ioduro di argento puro, la curva di cristallizzazione primaria discende rapidamente sino a un arresto eutettico alla temperatura di circa 80° e a 45 mol. % di AgNO_3 .

Contemporaneamente il punto di trasformazione di AgI discende, per aggiunta di AgNO_3 , sino alla temperatura di 105° .

Dal punto eutettico la curva di cristallizzazione primaria sale assai dolcemente, presentando un massimo assai piatto tra 50 e 60 mol. % di AgNO_3 .

Per miscele più ricche in nitrato di argento, la curva di cristallizzazione ridiscende a un nuovo arresto eutettico di temperatura di pochissimo più bassa, da cui risale direttamente al punto di solidificazione del nitrato di argento puro.

Le curve di raffreddamento delle miscele da 5 a 45 mol. % di AgNO_3 presentano, oltre l'arresto eutettico a 80° , un primo arresto a 105° circa, il quale corrisponde al sopradetto punto di trasformazione dell'ioduro di argento, abbassato per formazione di soluzioni solide del composto in AgI . Che le cose siano realmente così, vien dimostrato dal fatto che, mentre la durata dell'arresto a 105° diminuisce coll'aumentare, nelle miscele, del contenuto in AgNO_3 , quello a 80° va aumentando sempre, sino a che arriva ad un massimo per la miscela a 45 mol. % di AgNO_3 .

Di più, durante l'arresto a 105° si può osservare un cambiamento di colore della massa da rosso-arancio in giallo, dovuto appunto alla trasformazione dell'ioduro di argento dalla forma esagonale nella forma regolare.

Le miscele da 50 a 60 mol. % di AgNO_3 cristallizzano presso a poco a una medesima temperatura. Di queste miscele, però, solamente quella a 60 mol. % di AgNO_3 non ha arresto eutettico. Questa, con assai probabilità, è la concentrazione del composto, al quale quindi spetterebbe la formula $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgI}$ (V. tabella 3^a, g. 3).

L'arresto eutettico a 85° sulle curve di raffreddamento, non si nota se non assai debole per la miscela a 5 mol. % di AgNO_3 , e scompare del tutto per la miscela a 2.5 mol. % di AgNO_3 ; per questa miscela il punto di trasformazione di AgI si trova abbassato a 125° , e a 5 mol. % di AgNO_3 raggiunge la temperatura di circa 105° .

Si può quindi dedurre con sicurezza che si ha formazione di cristalli misti tra AgI nelle sue due forme e il composto $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgI}$.

In modo eguale le miscele di composizione superiore a 90 mol. % di AgNO_3 presentano sulle curve di solidificazione un intervallo di cristallizzazione; e inoltre si osserva che il punto di trasformazione di AgNO_3 viene notevolmente abbassato e che per la miscela a 95 mol. % di AgNO_3 , ha luogo già a 80° .

Questo punto di trasformazione, che si nota per le miscele più ricche in AgNO_3 , scompare per le miscele successive, forse perchè viene ancora di molto abbassato, e, data la bassa temperatura, più non si può seguire con sicurezza.

Il composto che si forma ad alta temperatura, probabilmente $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgI}$, possiede composizione diversa da ciascuno dei due sali ottenuti da Hellwig per via umida. Dall'esame del diagramma ottenuto (fig. 3), non si ha alcuna traccia di questi due composti. Questa differenza di composizione dipende essenzialmente dalla diversità di temperatura, alla quale si opera.

Abbiamo visto come il sistema $\text{TlNO}_3 + \text{TlI}$, studiato da Van Eyk dà luogo semplicemente a formazione di cristalli misti, con lacuna di miscibilità.

Il non formarsi di alcun composto tra TlNO_3 e TlI è forse dovuto al fatto che la elettroaffinità del Tl^+ è troppo forte per dar luogo a formazione di cationi complessi.

La formazione ad alta temperatura dei composti $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgBr}$ e $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgI}$ si deve assai verosimilmente attribuire alla minore elettroaffinità del Ag^+ rispetto al Tl^+ , e, quindi, alla grande facilità, che il debole Ag^+ possiede, di formare cationi complessi.

Concludendo, si può dire che i risultati da me ottenuti coll'analisi termica concordano, almeno qualitativamente, con quelli ottenuti da Hellwig per via umida.

Cosicchè, anche dall'analisi termica viene confermato il fatto, già dedotto da Hellwig, che la tendenza degli alogenuri di argento a dare composti complessi col nitrato corrispondente va aumentando dal cloruro, al bromuro, all'ioduro, ossia col diminuire la elettroaffinità dell'anione alogenico.

I risultati ottenuti stanno quindi in buon accordo colla teoria esposta da Abegg e Bodländer (¹), sull'elettroaffinità e formazione di complessi.

(¹) Abegg u. Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem., 20, 453 (1899).

TABELLA 1^a

Mol. % di AgNO_3	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura d'arresto eutettico	Durata in secondi	Temperatura di trasformazione di AgNO_3
0.00	454°	—	—	—
5.00	444	155°	50	80°
20.00	395	155	70	82
30.00	360	158	115	85
40.00	324	160	180	85
50.00	278	162	210	85
60.00	232	160	260	85
70.00	185	160	280	85
75.00	170	160	300	85
80.00	172	160	260	84
85.00	185	160	150	83
90.00	195	160	30	85
95.00	205-175	—	—	105
100.00	210	—	—	155

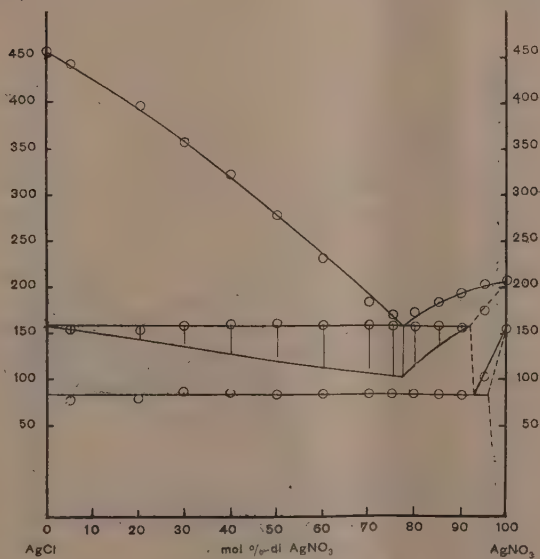


Fig. 1

TABELLA 2^a.

Mol. % di AgNO_3	Temperatura di cristallizza- zione primaria	Temperatura del 1° arresto eutettico	Durata in secondi	Temperatura d'arresto eutettico	Durata in secondi	Temperatura di trasfor- mazione d AgNO_3
0.00	420°	—	—	—	—	—
5.00	400	180°	50	—	—	—
20.00	342	185	100	—	—	—
30.00	302	185	150	—	—	—
40.00	265	188	210	—	—	—
50.00	210	188	240	—	—	—
55.00	190	188	—	145°	20	80°
60.00	185	—	—	154	60	80
70.00	175	—	—	155	230	80
75.80	eut.	—	—	155	280	80
80.00	165	—	—	155	200	82
90.00	195	—	—	148	60	85
95.00	205	—	—	—	—	90
97.50	208-190°	—	—	—	—	110
100.00	210	—	—	—	—	155

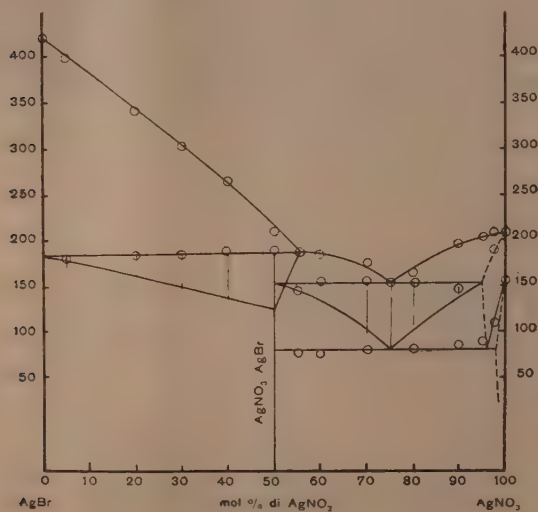


Fig. 2

TABELLA 3^a.

Mol. % di AgNO ₃	Temperatura di cristalliz- zione primaria	Temper. del 1° arresto eutettico	Durate in secondi	Temper. del 2° arresto eutettico	Durate in secondi	Temper di trasfor- mazione di AgNO ₃	Temper. di trasfor- mazione di AgI	Durate in secondi
0.00	548°	—	—	—	—	—	140°	300
2.50	540	—	—	—	—	—	125	280
5.00	525	—	—	—	—	—	105	250
10.00	470	65°	120	—	—	—	105	225
20.00	375	75	350	—	—	—	105	150
30.00	265	78	400	—	—	—	100	80
40.00	140	80	430	—	—	—	105	25
45.00	eut.	80	480	—	—	—	—	—
50.00	100	80	100	—	—	—	—	—
55.00	105	80	?	—	—	—	—	—
60.00	108	—	—	—	—	—	—	—
65.00	—	—	—	105°	350	—	—	—
70.00	115	—	—	105	300	—	—	—
75.00	130	—	—	105	280	—	—	—
80.00	148	—	—	105	250	—	—	—
85.00	170	—	—	102	200	—	—	—
90.00	185	—	—	92	100	—	—	—
95.00	200-165°	—	—	—	—	80°	—	—
97.50	210-190	—	—	—	—	95	—	—
100.00	210	—	—	—	—	155	—	—

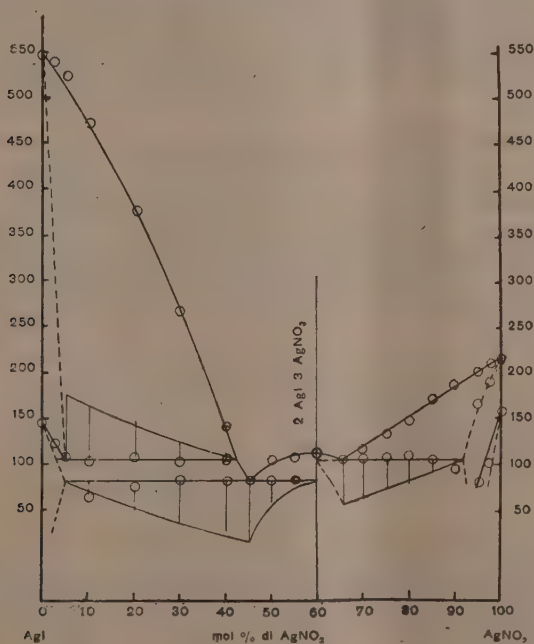


FIG. 3.

Chimica. — *Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi. II. Sui così detti sottocloruri e sottobromuri di bismuto.* Nota di L. MARINO e R. BECARELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

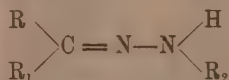
Chimica. — *Intorno alla fototropia degli idrazoni* ⁽¹⁾. Nota di F. BOVINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Gli studii precedenti, intesi a ricercare le relazioni fra la fototropia e la costituzione degli idrazoni, mentre hanno portato a buoni risultati per quanto riguarda l'influenza delle idrazine, non hanno potuto stabilire alcuna relazione fra le aldeidi e la possibilità d'essere fototropi negli idrazoni che ne derivano.

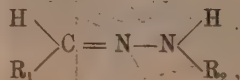
Padoa e Graziani ⁽²⁾, che esaminarono idrazoni provenienti da sette diverse aldeidi: (aldeide benzoica, aldeide p.toluica, piperonal, anisaldehyde, cuminolo, vanillina ed aldeide salicica), accertarono come ognuna di queste possa, con idracine convenienti, dare composti fototropi; L. Santi ⁽³⁾ ebbe in seguito ad osservare il fenomeno della fototropia anche in taluni idrazoni del furfurolo.

Poichè dunque gli idrazoni derivanti da aldeidi, pur assai diverse fra loro, mostrano ugualmente comportamento verso la fototropia, si può pensare che tale proprietà dipenda dalla presenza del gruppo =CH—, comune a tutti, piuttosto che dalla struttura del radicale del residuo aldeidico.

Ho per ciò creduto opportuno di rivolgere lo studio agli idrazoni derivanti da chetoni, vale a dire del tipo:



che differiscono da quelli del tipo:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica applicata ai materiali di costruzione. R. Politecnico di Torino.

⁽²⁾ Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, XVIII, 2, 269 e segg.

⁽³⁾ Ibid, XX, 2, 228.

cui si possono riferire tutti gli idrazoni fototropi noti, per avere l'atomo di idrogeno aldeidico sostituito da un radicale R.

Come è mio proposito di compiere su tale classe di composti una ricerca sistematica, così ho seguito, nella scelta e dei chetoni e delle idrazine ⁽¹⁾, criteri non restrittivi, rivolgendo tuttavia lo studio specialmente agli idrazoni derivanti dalla fenil-, p.tolil-, β naftilidrazina, poi che tali basi, con le aldeidi, danno più facili e numerosi composti fototropi.

Gli idrazoni da me finora preparati ed esaminati sono:

fenil-; p.tolil-; β naftil-, e difenilidrazone dell'acetofenone;

fenil-; p.tolil-; β naftil-; difenil-; metilfenil-; e benzilfenilidrazone del benzofenone.

Nessuno di questi idrazoni si è mostrato fototropo.

I primi risultati di questo studio tenderebbero dunque a dimostrare che è necessaria la presenza dell'idrogeno aldeidico perchè si possa avere la fototropia negli idrazoni, poi che il fenomeno più non si manifesta quando tale idrogeno sia sostituito da un qualunque radicale, analogamente a quanto è noto per le idrazine ⁽²⁾. Dal che si potrebbe forse argomentare che l'atomo di idrogeno dell'aldeide partecipi alle trasformazioni fototropiche come si ammette per l'idrogeno del residuo idrazinico.

Tuttavia devo notare come tali deduzioni non si possano ancora trarre con sufficiente certezza dallo scarso materiale sperimentale qui offerto, e come la regola su accennata debba essere confermata dagli ulteriori risultati di questo studio al quale attendo tuttora.

PARTE SPERIMENTALE.

Idrazoni dell'acetofenone.

Il fenil-, il β naftil-, e il difenilidrazone dell'acetofenone erano già stati preparati rispettivamente da Reisenegger. Ince e Pfülf.

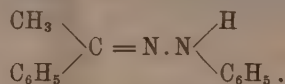
Più facilmente, e con metodo più semplice di quelli usati dagli autori predetti, si possono ottenere questi composti aggiungendo il chetone alla soluzione in acido acetico glaciale o in alcool assoluto dell'idrazina in piccolo eccesso. La reazione avviene a temperatura ordinaria rapidamente, talvolta con forte sviluppo di calore, e si separano gli idrazoni solidi che si possono cristallizzare dall'etere di petrolio, dall'alcool, dall'acido acetico.

⁽¹⁾ Così non ho creduto di dover escludere, ad es., le idrazine disostituite, sebbene queste non diano mai, con le aldeidi, composti fototropi, perchè si ebbe già a constatare in fototropia che le regole acquisite per una certa classe di composti non valgono talora per classi del tutto affini. Così la regola di Padoa e Graziani, tanto certamente provata per gli idrazoni, non vale per gli osazoni.

⁽²⁾ Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, XXII, 1, 793; XXII, 2, 32.

Sono, in generale, molto facilmente alterabili anche nel vuoto ed in seno ai solventi; all'aria ingialliscono subitamente e, dopo qualche tempo, si trasformano in sostanze resinose rosso-brune.

1) *Fenilidrazione dell'acetofenone.*

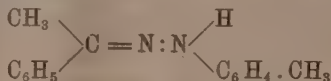


Per aggiunta dell'acetofenone alla soluzione, in acido acetico glaciale, di fenilidrazina, avviene una reazione viva e si deposita quasi immediatamente l'idrazone in una massa cristallina giallo-chiara.

Cristallizza dall'alcool in lucenti aghi prismatici incolori, fondenti a 104° (Reisenegger 105°) ⁽¹⁾.

Non è fototropo.

2) *p. Tolilidrazione dell'acetofenone.*



Fu preparato come il precedente, facendo reagire chetone (gr. 0,5) e idrazina (gr. 0,7) in alcool assoluto aggiunto di alcune gocce di acido acetico. La combinazione è immediata; si sviluppa calore, e l'idrazone si forma in mammelloncini minuti, lievemente gialli.

Cristallizzato dall'etere di petrolio (40°-70°), si ottiene in bellissimi aghi perfettamente incolori, fondenti a 122°.

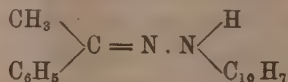
Non mi risulta precedentemente preparato.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto %	12.50	12.39 12.59

Esposto all'azione della luce, *non si è mostrato fototropo.*

3) *β-Naftilidrazione dell'acetofenone.*



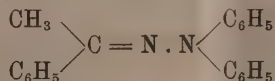
Da gr. 0,05 d'idrazina e gr. 0,4 di chetone in alcuni cc. di acido acetico glaciale si ottiene l'idrazone solido, di color bianco giallognolo. Cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi che si alterano immediatamente anche nel vuoto.

⁽¹⁾ Berichte d. d. Chem. Gesell., XVI, 662

Punto di fusione 150° (Ince 150°) (¹).

È tale l'instabilità di questo composto, che non si potrebbe osservarne l'eventuale fototropia se non con precauzioni specialissime. *Non sembra fototropo.*

4) *Difenilidrazone dell'acetofenone.*



Si ottiene come i precedenti: ma la reazione, che anche in questo caso avviene a freddo è assai più lenta, e si richiede circa un'ora per la formazione dell'idrazone solido che cristallizza dall'alcool in piccoli aghetti serici, lievemente gialli. Punto di fusione 98° (Pfulf 97°-98°) (²).

A differenza degli altri idrazoni dell'acetofenone, questo presenta all'aria una notevole stabilità. Non è fototropo.

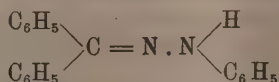
Idrazoni del benzofenone.

Nessuno di questi idrazoni si potè preparare, come i precedenti, per semplice azione dell'idrazina sul chetone a freddo: è necessario far bollire per alcune ore (talvolta per molte ore) in alcool assoluto la soluzione delle sostanze reagenti; evaporare poi gran parte del solvente e raffreddare lungamente e fortemente. Con questo metodo si ottengono con maggiore o minore facilità gl'idrazoni solidi; tuttavia, anche nei casi migliori è conveniente che le sostanze, e specialmente le idrazine, siano allo stato di assoluta purezza. Non dubito che la grande difficoltà di ottenere cristallizzati taluni di questi idrazoni dipenda da tracce d'impurezze, le quali tuttavia penso non mi riuscisse di eliminare (forse per la facile alterabilità delle idrazine) neppure operando con la maggior cura.

Questi idrazoni, a differenza dei precedenti, sono, in generale, assai stabili.

Cristallizzano da alcool, alcool e benzolo, ed acido acetico: molto solubili in benzolo ed etere.

1) *Fenilidrazone del benzofenone.*



Già preparato da Pickel (³). Io lo ottenni facendo bollire per alcune ore gr. 0,5 di idrazina e gr. 0,5 di chetone in 10 cc. di alcool assoluto e poche gocce di acido acetico.

(¹) Liebigs Annalen., 253, 42.

(²) Ibidem, 239 222.

(³) Liebigs Annalen, 232, 228.

Evaporando poi la maggior parte del solvente, si separa per raffreddamento, dopo qualche tempo, in masserelle prismatiche che cristallizzano dall'alcool in aghetti piatti, incolori, fondenti a 136,5° (Pickel 136°); *non fototropo*.

2) *p-Tolilidrazone del benzofenone*.



Fu preparato come il precedente. Si ottiene come olio giallo che solidifica dopo alcuni giorni, e cristallizza dall'alcool in grossi cristalli prismatici di color giallo chiaro. Punto di fusione 90°.

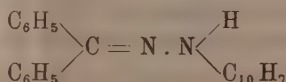
Non risulta preparato finora.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto %	9,79	9,84

All'aria, è meno stabile degli altri idrazoni del benzofenone, e, dopo qualche tempo, si altera in una resina bruna. *Non presenta tuttavia il fenomeno della fototropia*.

3) *β-Naftilidrazone del benzofenone*.



Con lo stesso metodo si ottiene questo idrazone che cristallizza dall'acido acetico, oppure da una miscela di alcool e benzolo, in cristalli aghiformi di color giallognolo. P. F. 159°.

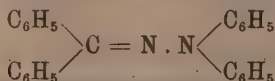
Tale colorazione è dovuta a tracce di impurezza che permangono anche dopo molte cristallizzazioni; e per averlo puro conviene bollire la soluzione in alcool e benzolo con carbone animale. Si ha allora in cristallini ben formati, incolori. Punto di fusione 159,5-160,5. *Non è fototropo*.

Non fu mai precedentemente preparato.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto %	8,95	9,05

4) *Difenilidrazone del benzofenone*.



Già preparato da Overton⁽¹⁾, col punto di fusione 145° ma non analizzato; ottenuto da me bollendo per 6 ore gr. 2 di idrazina e 1,2 di chetone in alcool assoluto e acido acetico.

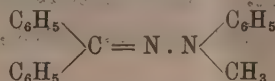
(¹) Berichte d. d. Chem. Gesell., XXVI, 34.

Si separa, raffreddando fortemente, e cristallizza dall'alcool in lunghi, finissimi aghi splendenti di color giallo citrino. Punto di fusione 145°,5.
Non fototropo.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto %	8,05	8,23

5) *Metilfenilidrazone del benzo fenone.*



Facendo bollire per 6 ore la soluzione in alcool assoluto e acido acetico di 1 gr. di idrazina e gr. 0,8 di chetone, il liquido si colora in giallo ma l'idrazone non si separa neppure dopo aver evaporata la maggior parte del solvente nè raffreddando con miscela frigorifera. Evaporato nel vuoto tutto l'alcool, sciogliendo l'idrazone oleoso in etere di petrolio, lasciando evaporare a temperatura ordinaria, si ha dopo molti giorni, raffreddando fortemente, l'idrazone solido.

Dall'alcool assoluto si ottiene poi in cristalli ben formati, di colore giallo.

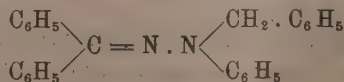
Punto di fusione 81°-82°. Non preparato finora.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto %	9,79	9,66
		9,68

Non presenta la fototropia.

6) *Benzilfenilidrazone del benzo fenone.*



Lo ottenni con molta difficoltà, in modo analogo al precedente. L'idrazone, che non si potè avere solido neppure dopo riposo di molti giorni e raffreddamento a — 10°, fu, evaporato tutto il solvente, disciolto in etere di petrolio e lasciato in essicatore nel vuoto e allo scuro per circa un mese. Ripreso il prodotto con etere di petrolio a freddo, si ebbe; dopo parziale evaporazione del solvente nel vuoto, insieme con molta resina, qualche cristallino dell'idrazone, che, usato come pesta mi permise di avere facilmente l'idrazone solido da una nuova preparazione.

Cristallizza dall'alcool in iscagliette di color giallo oro, fondenti a 105-106°. *Non è fototropo.*

Non ancora preparato.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto %	7,73	7,75

Cristallografia. — *Sull'Ematite del Vesuvio.* Nota del dott. LEONARDO CUCCIA, presentata dal Socio C. VIOLA.

Patologia vegetale. — *Sulla produzione sperimentale d'iperplasie nelle piante.* Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Fisiologia. — *Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maldica.* — *Utilizzazione delle sostanze azotate nell'uomo.* Nota di S. BAGLIONI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Fisiologia. — *Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maldica.* — *Valore nutritivo della zeina, gliadina e ovoalbumina nei ratti albi.* Nota di S. BAGLIONI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Queste Note saranno pubblicate in uno dei prossimi fascicoli.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA dà il triste annuncio della morte dei Corrispondenti: prof. IGINO COCCHI mancato ai vivi il 18 agosto 1913; apparteneva il defunto all'Accademia per la Geologia e Paleontologia, sino dal 18 luglio 1891; — marchese GIACOMO DORIA, morto il 19 settembre 1913; faceva parte il defunto dell'Accademia, per la Zoologia e Morfologia, sino dal 25 aprile 1878.

Lo stesso PRESIDENTE comunica che pervennero all'Accademia i ringraziamenti per la loro recente nomina, inviati dai Corrispondenti: BAGNERA e MILLOSEVICH F., e dai Soci stranieri: BASSOT, BRÜGGER e HURWITZ.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono durante le ferie accademiche, segnalando quelle inviate dai Soci BASANI, PIROTTA e TARAMELLI, dai Corrispondenti BERLESE, LORIA, LU-

STIG, MARCOLONGO, PASCAL, SILVESTRI, e dai Soci stranieri HELMERT, HURWITZ, ZEEMAN. Fa menzione inoltre delle pubblicazioni dei signori AGAMENNONE, BURALI-FORTI, CAVAZZA, GUERRIERI, LAZZARINO, LEBON, MANASSE, SOLER, ZAPPA; e richiama l'attenzione dei Soci presenti su varie opere e in particolar modo sui volumi XI e XXI delle *Opere di Eulero*; su di una pubblicazione dei signori MOLINARI e QUARTIERI in ricordo di ASCANIO SOBRERO scopritore della nitroglicerina; su di un volume del prof. EREDIA, *Il clima di Roma*; e sui fascicoli 41 e 44 contenenti i *Risultati delle campagne scientifiche del principe ALBERTO DI MONACO*.

Il Presidente BLASERNA presenta il vol. IV, testè pubblicato, del *Corpus Nummorum Italicorum* riguardante le zecche minori della Lombardia, fatto inviare in dono da S. M. il RE all'Accademia; il Presidente rileva il pregio e la importanza di questa pubblicazione, e comunica che si è fatto premura di ringraziare, a nome dell'Accademia, l'Augusto donatore (¹).

Il sen. BLASERNA presenta inoltre a nome dell'on. BOSELLI, Presidente della R. Accademia delle Scienze di Torino, il 2° volume della pubblicazione fatta dall'Accademia stessa in onore di LAGRANGE, in occasione del centenario della morte del grande scienziato.

Il Socio VOLTERRA fa omaggio di un volume contenente le sue *Lezioni sopra le funzioni di linee*, e di una *Biografia di Gastone Darboux*, del prof. LEBON della quale discorre. Aggiunge che è stata ultimata la stampa del 2° volume delle *Opere* di ENRICO BETTI, e ricorda quanta cura ponesse il compianto Socio CERRUTI nel non facile lavoro di preparazione dell'edizione, che poi fu portata a compimento dal prof. TEDONE. Il sen. VOLTERRA rileva come la competenza e la solerzia di quest'ultimo abbiano permesso così di elevare il monumento più bello alla memoria del BETTI; e propone, tra le approvazioni dell'Accademia, che al prof. TEDONE siano inviati speciali ringraziamenti per la sua preziosa collaborazione.

Il Socio MARCHIAFAVA offre le sue pubblicazioni seguenti: *Sopra l'infezione malarica perniziosa nello scorcio dell'autunno*; e: *Sulla degenerazione sistematica delle vie commessurali dell'Encefalo nell'alcolismo cronico*.

(¹) Ved. pag. 468.

CORRISPONDENZA

Il PRESIDENTE faceva pervenire a S. M. il RE, in occasione del Suo genetliaco, il seguente telegramma:

Eccellenza Conte MATTIOLI PASQUALINI, Ministro Real Casa — S. Rossore.

Reale Accademia Lincei ringrazia invio bellissimo quarto volume del « Corpus Nummorum Italicorum », augurando all'Augusto Sovrano, nell'occasione del suo Genetliaco, ogni felicità che si immedesima con quella del paese.

Presidente BLASERNA.

Al precedente telegramma S. M. faceva rispondere:

Onorevole Sen. prof. BLASERNA, Presidente R. Accademia Lincei — Roma.

Sua Maestà il RE risponde con vive e cordiali grazie ai gentili auguri da Lei rivoltigli a nome di codesta insigne Accademia.

Ministro MATTIOLI.

Il PRESIDENTE annuncia che l'ing. LUCIANO CONTI ha inviato un piego suggellato colla preghiera che sia conservato negli Archivi accademici.

E. M.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 23 novembre 1913.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXVII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Autossidazioni VI.

È noto che nelle autossidazioni si rende attivo l'ossigeno in guisa che se v'è presente una sostanza, per se stessa, non autossidabile, questa può essere ossidata. Il fenomeno potrebbe spiegarsi con la formazione intermedia di un perossido ⁽¹⁾, il quale agirebbe o sulla sostanza stessa o su altre che ordinariamente non sono in grado di fissare l'ossigeno. Un'esperienza che illustra assai bene queste vedute è quella, assai conosciuta, della benzaldeide a cui sia aggiunta una soluzione di carminio d'indaco: quest'ultima, che per se stessa non è autossidabile, si scolora assai presto all'aria, per la presenza della benzaldeide, massime se esposta alla luce solare.

Recentemente sono state fatte in proposito, cioè sulla reciproca influenza di sostanze organiche nell'autossidazione alla luce, interessanti esperienze da parte di H. Suida ⁽²⁾ e di A. Benrath assieme a A. von Meyer ⁽³⁾. Questi ultimi

⁽¹⁾ Vedi il bel libro di C. Engler e J. Weissberg, *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxidation*, Braunschweig 1904; ed anche l'interessante Nota di Fritz Weigert, *Ueber Aktivierung des Sauerstoffs durch Strahlung*, *Berichte*, 46, pag. 815 (1913).

⁽²⁾ *Monatshefte* 1912, pag. 1277.

⁽³⁾ *Berichte*, 45, pag. 2707.

ottennero dal fenantrenchinone, che per se stesso non è autossidabile, l'acido difenildicarbonico in presenza di toluolo e degli xiloli, che, come noi abbiamo dimostrato ⁽¹⁾, sono autossidabili in alto grado. Benrath e von Meyer ammettono la formazione di un composto intermedio di addizione, che sarebbe atto a fissare l'ossigeno, scomponendosi nell'acido difenildicarbonico ed in aldeide benzoica. Noi peraltro vorremmo per ora astenerci da ogni tentativo di spiegazione, aspettando di avere accumulato un maggior numero di osservazioni.

Le esperienze che descriviamo ora, e quelle che ci proponiamo di eseguire in seguito, furono provocate dall'aver osservato che non tutte le sostanze organiche sono autossidabili alla luce, ma che anzi si riscontrano varie assai interessanti eccezioni. Così avevamo trovato che gli alcool etilico ed amilico, la glicerina e la mannite, il glucosio e poi ad es. la naftalina, non si ossidano alla luce; ed abbiamo però pensato di accoppiarli con sostanze autossidabili per vedere se in tutti questi casi fosse possibile di determinare l'ossidazione indiretta. Le esperienze ci dettero risultati positivi. Fra le sostanze autossidabili abbiamo prescelto quelle che ci avrebbero dato minor noia nella elaborazione del prodotto dell'insolazione, e però abbiamo adoperato il toluolo e gli xiloli. I risultati furono i seguenti:

Alcool etilico e paraxilolo. — L'esposizione venne fatta in matracci da 5 litri, contenenti ciascuno 10 gr. di alcool, 8 di paraxilolo e 100 d'acqua, durante i mesi dal 12 giugno al 7 ottobre. Il liquido diventa leggermente giallo, e si separano relativamente notevoli quantità d'acido p-xililico. Aprendo i matracci, si osservò una forte aspirazione. Il contenuto dei medesimi venne neutralizzato con carbonato sodico e distillato con vapore acqueo per liberarlo dall'alcool e dal paraxilolo rimasti inalterati. Il residuo, acidificato con acido solforico, dette un precipitato di *acido paraxililico* (4,1 gr.); liberato completamente da questo, anche per estrazione con etere, venne nuovamente distillato. Si ebbe così un liquido contenente l'*acido acetico*, da cui per salificazione frazionata si prepararono tre frazioni del sale argentario. Queste annerivano per ebollizione con acqua, da cui furono cristallizzate.

Analisi:

	Trovato			Calcolato per $C_8H_8O_2Ag$
Ag	64,24	64,25	64,51	64,66

L'alcool etilico esposto per se stesso in soluzione acquosa, 10 gr. in 100 d'acqua, in un matraccio da 2½ litri dal giugno al novembre, rimase inalterato, cioè la soluzione si mantenne neutra, nè si ebbe la presenza d'aldeide acetica.

Alcool amilico e paraxilolo. — Le due sostanze mescolate nel rapporto di 8 gr. della prima e 10 della seconda in presenza di 100 d'acqua vennero

(1) Vedi la nostra XXI Nota in questi Rendiconti, vol. XX, 2°, pag. 673.

esposte in due matracci da 5 litri, dall'11 giugno al 30 settembre. Anche in questo caso si separarono delle croste cristalline d'acido paraxillico, e, aprendo i matracci, si ebbe forte aspirazione.

L'elaborazione del prodotto venne fatta analogamente a quella precedente. Si ebbero dai 10 gr. di paraxilolo impiegati, gr. 4,9 di acido paraxillico. Il distillato acido venne neutralizzato per un terzo con carbonato sodico per fissare tutto l'acido formico, ed indi nuovamente distillato. Dal liquido raccolto, neutralizzato a sua volta con carbonato sodico e concentrato, si ebbero, per precipitazione frazionata con nitrato argentario, le seguenti frazioni:

Analisi:

	Trovato				Calcolato per $C_8H_8O_2 Ag$
Ag	51,93	52,09	53,07	53,92	51,67

Queste analisi dimostrano la presenza di *acido valerianico*, ma provano altresì quella di un acido più basso.

La terza parte del distillato primitivo, trattenuta nella neutralizzazione incompleta, fu a sua volta sottoposta ad analogo trattamento, cioè neutralizzata per un terzo. Col distillato vennero preparate due frazioni del sale argentario.

Analisi:

	Trovato			Calcolato per $C_8H_8O_2 Ag$
Ag	51,59	52,09		51,67

Il residuo conteneva segnatamente *acido formico*, perchè il precipitato con nitrato d'argento anneriva fortemente, massime per ebollizione con acqua.

L'alcool amilico per sè stesso non si ossida alla luce; 10 gr. con 100 di acqua in un matraccio da 5 litri, restarono esposti alla luce dal giugno al novembre. Il contenuto rimase perfettamente neutro; non si osservò neppure la presenza di un composto aldeidico.

Glicerina e metaxilolo. — Vennero esposti 5 gr. della prima e 6 c. c. del secondo in 100 gr. di acqua, in matracci da 5 litri, dal 26 giugno al 4 ottobre. Aprendo i matracci, si notò aspirazione. Il liquido, esaurito con etere, aveva reazione fortemente acida e riduceva il liquore di Fehling lievemente: da 15 gr. di glicerina si ebbe una riduzione corrispondente a 0,58 gr. di glucosio. L'ulteriore esame dei prodotti non riuscì a buon fine, e l'esperienza deve essere ripetuta.

La glicerina, per se stessa, non si ossida. Anche dopo una esposizione dal maggio al dicembre, una soluzione acquosa al 20 % di glicerina si mantenne neutra e non riduceva il liquore di Fehling.

Mannite e paraxilolo. — Una soluzione di 3 gr. di mannite in 100 d'acqua, a cui furono aggiunti 8 gr. di paraxilolo, rimase esposta in matracci da 5 litri, dall'11 giugno al 29 settembre. Aprendo i matracci, si ebbe aspirazione; nel loro contenuto gassoso si notò la presenza di *anidride carbonica*.

Il prodotto venne esaurito con etere per eliminare il paraxilolo ed i suoi prodotti di ossidazione: si ebbero 3,7 gr. di acido paraxililico da 8 del primo. Il liquido acquoso si mantenne fortemente acido anche dopo l'estrazione con etere, e però conteneva prodotti acidi provenienti dall'ossidazione della mannite, che non abbiamo potuto riconoscere; inoltre il *mannoso*. Questo fu riconosciuto facilmente per mezzo del suo fenilidrazone, che, purificato dall'alcool acquoso, fondeva, in corrispondenza coll'indicazione di Reiss (¹), a 188°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{18}O_5N_2$
N	10,35	10,37

La mannite, per se stessa, resta inalterata alla luce in presenza di ossigeno: una soluzione acquosa di mannite al 20 %, esposta in un matraccio da 3 litri dal maggio al dicembre, si mantenne neutra e non riduceva il liquore di Fehling.

Glucosio e metaxilolo. — Una soluzione di 5 gr. del primo in 100 d'acqua, trattata con 6 c. c. del secondo, venne esposta in matracci da 5 litri (naturalmente, come sempre, pieni di ossigeno), dal 27 giugno al 12 ottobre. Si notò pressione negativa nell'aprirli, e presenza di *anidride carbonica*.

Il trattamento fu analogo a quello della precedente esperienza: il liquido esaurito con etere, fortemente acido, venne precipitato a freddo con acetato di fenilidrazina. Il composto ottenuto, purificato dall'acetone, fondeva a 206°, che è il punto di fusione del *fenilglucosazone*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{22}O_4N_4$
N	15,73	15,64

Il glucosio, che per se stesso non è autossidabile alla luce, in presenza di metaxilolo si trasforma nel glucosone ed in altri prodotti acidi da noi non ulteriormente studiati. Alla luce ultravioletta, come trovarono Euler e Lindberg (²), il glucosio si scinde parzialmente in modo complesso.

Naftalina e toluolo. — Nella nostra XXIV Nota (³) abbiamo fatto notare che la naftalina si altera assai debolmente alla luce, in presenza di ossigeno: dopo l'insolazione, si ha una reazione appena acida. Ci parve però interessante di ricercare se la naftalina potesse ossidarsi alla luce per la presenza di un corpo autossidabile come il toluolo.

Rimasero esposti al sole, dall'11 giugno al 7 ottobre, due matracci da 5 litri, contenenti ciascuno 5 gr. di naftalina, 10 gr. di toluolo e 100 d'acqua. Durante l'insolazione, si forma una soluzione gialla, contenente in sospensione

(¹) Berichte 22, pag. 610.

(²) Biochemische Zeitschrift, vol. 39, pag. 418.

(³) Questi Rendiconti, vol. XXII, 1°, pag. 131.

un liquido oleoso e alquanto materia rossastra amorfa. Aprendo i matracci, si notò aspirazione.

Il prodotto venne distillato con vapore per eliminare il toluolo e la naftalina, rimasti inalterati, nonchè l'acido benzoico. Il liquido acquoso che restò indietro, liberato, per filtrazione, della parte resinosa in esso sospesa, aveva una reazione marcatamente acida. Esaurito con etere, si ebbe un residuo in parte cristallizzato, d'un odore particolare. Purificandolo dall'acqua col nero animale, si poterono ottenere grossi cristalli senza colore, che avevano tutte le proprietà dell'*acido ftalico*. Il loro punto di fusione, 195° , si mantenne inalterato per aggiunta di acido ftalico autentico.

Dall'esperienza ora descritta si vede pertanto che in queste condizioni la naftalina si ossida profondamente alla luce: resta ancora da accertare quali siano i prodotti che accompagnano l'acido ftalico.

In fine ricordiamo con gratitudine l'aiuto prestatoci dal sig. Emilio Sernagiotto.

Meccanica. — Sopra le azioni le quali si esercitano fra corpi che si muovono o si deformano entro una massa liquida.
Nota del Corrisp. E. ALMANSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — Efflusso da un recipiente forato sul fondo.
Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Si consideri un recipiente a sezione rettangolare [fig. 1]. Un liquido pesante, in esso contenuto, effluisce attraverso un foro piccolissimo O, praticato nel mezzo del fondo. Più precisamente, si immagini il foro O messo in comunicazione dall'esterno, con una pompa aspirante, il cui regolare funzionamento assicuri un efflusso, attraverso il foro, di portata costante q .

Sia Ω la larghezza del recipiente, ed $H_0 > \Omega$ l'altezza iniziale del liquido sul fondo. È evidente che se l'altezza H_0 è abbastanza rilevante rispetto ad Ω , le particelle liquide vicine allo specchio libero interno hanno, per un certo tratto, traiettorie sensibilmente verticali discendenti, e velocità eguali per tutte; si ha insomma, per quel tratto, il regime uniforme per uno strato liquido attiguo al pelo libero, il quale comincia ad abbassarsi mantenendosi orizzontale. Ma è altresì manifesto che questo stato di cose si va alquanto modificando, mano a mano che lo specchio libero si abbassa: arriverà un certo momento in cui, anche a vista d'occhio, lo strato attiguo

al pelo libero va perdendo il regime uniforme, e. in particolare. la orizzontalità.

Fino a quale distanza dal fondo si può ritenere che lo specchio libero nell'interno del recipiente si abbassi orizzontalmente, con velocità costante.

La distanza discriminante — risponde il contenuto di questa Nota — *è sensibilmente pari alla larghezza del recipiente.*

Fintantochè il livello interno del liquido si mantiene superiore a questa quota discriminante. si riesce a caratterizzare ancora. e in modo semplice. l'andamento dei filetti liquidi in tutta la massa in moto. Si trova. in particolare. che nell'immediata prossimità del foro essi hanno lo stesso andamento delle curve delle tangenti.

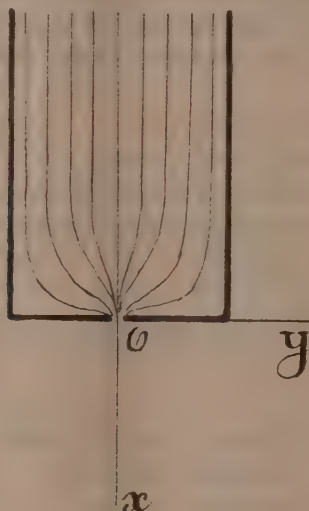


FIG. 1.

1. Giova trattare la questione in due dimensioni. e prendere le mosse dal problema seguente:

Si immaginino le pareti del recipiente estendentisi indefinitamente a monte, dimodochè il recipiente stesso sia raffigurato nel piano del moto da un rettangolo infinitamente allungato in uno dei due sensi. La massa liquida riempra completamente il recipiente, estendendosi così essa pure indefinitamente.

Un efflusso di portata costante q attraverso il foro O , compensato da una corrente interna di eguale portata, proveniente dall' ∞ a monte. assicura un regime permanente al moto della massa liquida.

Nei numeri seguenti farò vedere che nel recipiente. a una distanza dal fondo non minore di Ω . la massa fluida è sensibilmente in regime uni-

forme con velocità $\frac{q}{\Omega}$, e che a una distanza minore di Ω i filetti liquidi modificano alquanto il loro andamento rettilineo, assumendo in prossimità del foro lo stesso andamento delle curve delle tangenti.

Ciò posto, ripassando al problema originario dell'efflusso dal recipiente di una massa liquida limitata, cioè con pelo libero interno, rimane giustificato il comportamento già annunciato, quando si pensi che unica condizione imposta al pelo libero, nelle accennate circostanze, è di essere orizzontale; condizione, questa, concomitante colle conclusioni relative al moto della massa fluida indefinita, finchè si hanno da considerare strati liquidi orizzontali più alti di Ω sul fondo.

Non mi rimane ora che da giustificare il comportamento accennato, nel problema ausiliario relativo alla massa fluida indefinita.

2. Per la trattazione analitica converrà schematizzare la questione, assimilando il foro O ad una sorgente negativa puntiforme, per il liquido contenuto nel recipiente (1).

Si assuma una coppia di assi coll'origine in O , l'asse x verticale discendente e l'asse y diretto verso la parete che sta a sinistra di chi segue l'efflusso. Sieno u e v le componenti della velocità in un punto generico.

Supposto irrotazionale il moto, esistono un potenziale di velocità $\varphi(x, y)$ ed una funzione di corrente $\psi(x, y)$, entrambi armoniche e regolari nell'interno del campo occupato dal liquido e tali che

$$(1) \quad \begin{cases} d\varphi = u dx + v dy, \\ d\psi = -v dx + u dy. \end{cases}$$

Introducendo la variabile complessa $z = x + iy$, le espressioni

$$(2) \quad f = \varphi + i\psi, \quad w = u - iv$$

si presentano, per le (1), funzioni di z , e le (1) stesse si compendiano nella relazione

$$(3) \quad \frac{df}{dz} = w.$$

(1) Nel *Traité de Mécanique rationnelle* [Paris, Gauthier-Villars (1909), tome III, pag. 384] dell'Appell, si trova trattato come applicazione di problemi relativi alle sorgenti, il problema dell'efflusso permanente irrotazionale di un liquido dal fondo di un vaso indefinito limitato da due piani paralleli, normali al fondo. È appunto la questione che ci occupa. L'A. tratta il problema nello spazio, e del potenziale di velocità dà una rappresentazione in serie. Da essa non è agevole ricavare l'andamento dei filetti liquidi interni al vaso. Vedremo come, limitando la questione nel piano, tutti gli elementi del moto si possono esprimere in termini finiti, ed in modo semplice, in funzione del punto generico del campo nel moto, e, in particolare, ricavare con tutta comodità la distribuzione dei filetti liquidi.

Le condizioni al contorno ed all'infinito, imposte alle componenti u e v della velocità, sono manifestamente le seguenti:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} u=0 \quad \text{sul fondo} \quad \left(x=0 \text{ e } -\frac{\Omega}{2} \leq y \leq +\frac{\Omega}{2} \right), \\ v=0 \quad \text{sulle pareti} \quad \left(x \leq 0 \text{ e } y = \pm \frac{\Omega}{2} \right), \\ \lim_{x=-\infty} u = \frac{q}{\Omega}, \\ \lim_{x=-\infty} v = 0. \end{array} \right.$$

3. Si soddisfa a tutte queste condizioni, ponendo

$$(5) \quad w = -\frac{q}{\Omega} \coth \frac{\pi z}{\Omega}.$$

Infatti, scrivendo, in questa, $x+iy$ al posto di z , e separando la parte reale dalla immaginaria, si ha

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \frac{q}{\Omega} \frac{\sinh \frac{2\pi x}{\Omega}}{\cos \frac{2\pi y}{\Omega} - \cosh \frac{2\pi x}{\Omega}}, \\ v = \frac{q}{\Omega} \frac{\sin \frac{2\pi y}{\Omega}}{\cos \frac{2\pi y}{\Omega} - \cosh \frac{2\pi x}{\Omega}}, \end{array} \right.$$

le quali espressioni soddisfanno alle (4), come è facile verificare.

OSSERVAZIONE. — Tanto da (5), quanto da (6), risulta che nel foro $O(z=0)$ la velocità diviene infinita. Circostanza prevedibile, questa, avendo fino da principio assimilato il foro O ad una sorgente puntiforme. Dal punto di vista fisico basta considerare il movimento fino ad una certa distanza (abbastanza piccola, del resto) dal foro O . Nella regione attigua ad O il movimento, in realtà, si modifica alquanto, perchè non può darsi che la velocità diventi infinita, come le considerazioni analitiche farebbero prevedere. Tuttavia, l'ipotesi schematica della sorgente puntiforme non deve verosimilmente scostarsi di troppo dalla realtà per quanto riguarda l'andamento generale dei filetti liquidi, che ora passerò a considerare.

4. La (3), per la (5), integrata dà, a meno di una inessenziale costante additiva,

$$(7) \quad f = -\frac{q}{\Omega} \log \sinh \frac{\pi z}{\Omega}.$$

Da questa, ponendo $z = x + iy$ e separando la parte reale dalla immaginaria, si ricava, per la funzione di corrente ψ (coefficiente di i in f), l'espressione seguente:

$$(8) \quad \psi = -\frac{q}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\coth \frac{\pi x}{\Omega} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi y}{\Omega} \right].$$

Si può facilmente constatare che su ciascuna delle due pareti rigide, separate dal foro O , la ψ assume valori costanti diversi, la cui differenza in valore assoluto è q . Il che era da attendersi, dato il ben noto significato di ψ .

5. Vediamo ora qual'è il comportamento dei filetti liquidi $\psi = \text{costante}$. Poichè $e^{-\pi} = 0,04 \dots$ e $\coth(-\pi) = -1,003 \dots$, si ha

$$-1 \geq \coth \frac{\pi x}{\Omega} \geq -1,003 \dots,$$

quando $-\infty \leq x \leq -\Omega$. Da ciò segue che per questi valori di x si può ritenere, senz'altro, $\coth \frac{\pi x}{\Omega} = -1$, con che la (8) allora diviene

$$(9) \quad \psi = \frac{q}{\Omega} y.$$

Possiamo concludere: *ad una distanza, dal fondo del recipiente, non inferiore alla larghezza di questo, i filetti liquidi scorrono sensibilmente paralleli alle pareti, con velocità costante $\frac{q}{\Omega}$.*

6. In prossimità dell'orifizio $\frac{x}{\Omega}$ è alquanto piccolo. Essendo allora sensibilmente $\coth \frac{\pi x}{\Omega} = \frac{\Omega}{\pi x}$, la (8) può scriversi

$$(10) \quad x = -\frac{\Omega}{\pi} \cot \frac{\pi \psi}{q} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi y}{\Omega}.$$

Dunque, *in prossimità dell'orifizio le linee di flusso si confondono con curve delle tangenti.*

7. A titolo di curiosità, considero il caso particolare in cui il recipiente diviene infinitamente largo. Ciò corrisponde, in sostanza, all'efflusso (con portata costante) da un forellino scolpito su un suolo indefinito. In tal caso,

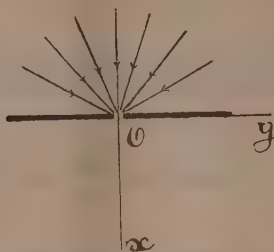


FIG. 2.

nella (8), a $\coth \frac{\pi x}{\Omega}$ ed a $\tg \frac{\pi y}{\Omega}$ vanno rispettivamente sostituiti $\frac{\Omega}{\pi x}$ e $\frac{\pi y}{\Omega}$, cosicchè essa diviene

$$\frac{y}{x} = - \tg \frac{\pi \psi}{q}.$$

Come si vede, le linee di flusso sono raggi convergenti all'orifizio.

Matematica. — *Sul concetto di funzione monodroma e su quelli che da essa derivano.* Nota di S. CATANIA, presentata dal Corrispondente R. MARCOLONGO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sopra una proprietà caratteristica delle superficie regolari.* Nota di RUGGIERO TORELLI, presentata dal Socio E. BERTINI.

1. Il Severi ha recentemente messo in luce una notevole proprietà delle superficie regolari, e cioè: la generica curva di un sistema lineare di grado > 0 appartenente a una tal superficie, è priva di corrispondenze singolari ⁽¹⁾.

Ci si può domandare se questa proprietà non sia in qualche modo invertibile, in guisa da offrire una nuova *caratterizzazione* delle superficie regolari.

Orbene, questa inversione si fa assai semplicemente mediante il seguente

⁽¹⁾ Comptes rendus, 27 janvier 1913.

TEOREMA. — È regolare una superficie F la quale possiede un fascio lineare Σ privo di curve spezzate e dotato di due punti base (distinti) A, B , semplici per ciascuna sua curva, la cui curva generica sia priva di corrispondenze simmetriche singolari ⁽¹⁾.

Non si fa alcuna ipotesi sulla variabilità della tangente in A o in B a una curva variabile di Σ , nè sull'esistenza di altri punti base qualsiasi (distinti da A, B).

Si osserverà che la generica curva di Σ è certo priva di corrispondenze simmetriche singolari, se ne è priva una particolare curva di Σ , avente lo stesso genere effettivo della generica.

2. Per dimostrare il teorema enunciato, prendiamo a considerare su F un sistema ∞^1, S , di curve seganti la generica curva C di Σ in un certo numero $n > 1$ di punti variabili, non avente come punto base A nè B ; sia ν l'indice di S . Noi mostreremo che le curve di S sono necessariamente fra loro equivalenti; dal che seguirà subito il nostro teorema.

Il sistema S segnerà sulla generica C una serie γ_n^1 , di indice ν , priva di punti multipli variabili; e la corrispondenza simmetrica che si ha su C chiamando omologhi due punti allorché appartengono a uno stesso gruppo di γ_n^1 , avrà, per ipotesi, valenza. Sia $\nu - \varepsilon$ (con $\varepsilon \geq 0$) questa valenza ⁽²⁾: sarà $\varepsilon = 0$ allora, e solo allora, che i gruppi della γ_n^1 siano fra loro equivalenti (Severi); ossia allora e solo allora che siano fra loro equivalenti le curve di S (Severi).

E se M, N sono le ν -ple di curve di S uscenti rispettivamente da A, B , avremo sulla generica C

$$(1) \quad (MC) - \varepsilon A \equiv (NC) - \varepsilon B.$$

Trasformiamo adesso la nostra superficie F , che supponiamo priva di singolarità in un iperspazio, in un'altra F' , pure priva di singolarità, in guisa che i due punti A, B si mutino in due curve eccezionali A', B' , dello stesso ordine; e non vi siano altri elementi fondamentali per la trasformazione. Ciò può ottenersi ad es. trasformando la F mediante il sistema delle ipersuperficie di ordine abbastanza elevato passanti per A, B .

Dette C' le trasformate delle C , depurate delle A', B' , il fascio delle C' sarà privo di curve spezzate.

Alle curve M, N di F corrispondono su F' due curve contenenti come parti rispettiv. le $\nu A', \nu B'$: siano dunque $\nu A' + M', \nu B' + N'$ tali curve.

(¹) Ricordiamo che una curva può possedere corrispondenze singolari senza che alcuna di queste sia simmetrica. Per es., su una curva ellittica qualsiasi le corrispondenze simmetriche sono sempre a valenza (Severi).

(²) Cfr. la mia Nota *Sulle varietà di Jacobi* (Nota II, in questo stesso fascicolo), n. 5.

Poichè su F le M, N sono algebricamente equivalenti, su F' avremo

$$(2) \quad \nu A' + M' \equiv \nu B' + N';$$

e da ciò segue, intanto, che le curve M', N' sono dello stesso ordine.

Si osservi adesso che, in virtù della (1), le curve

$$(\nu - \varepsilon) A' + M', \quad (\nu - \varepsilon) B' + N'$$

segano, sulla generica C' , gruppi equivalenti; e poichè esse hanno lo stesso ordine, e il fascio delle C' è privo di curve spezzate, risulta (Severi):

$$(\nu - \varepsilon) A' + M' \equiv (\nu - \varepsilon) B' + N'.$$

Ma questa relazione, per $\varepsilon \neq 0$, è, a causa della (2), *aritmeticamente* assurda: infatti facilmente si deduce dalla (2) che i gradi virtuali delle curve $(\nu - \varepsilon) A' + M', (\nu - \varepsilon) B' + N'$ non possono, se $\varepsilon \neq 0$, eguagliare il numero delle loro intersezioni. Segue che deve essere $\varepsilon = 0$; e quindi le curve di S risultano, come si voleva dimostrare, fra loro equivalenti.

D'altronde, se la superficie F fosse irregolare, si potrebbe certamente costruire un sistema soddisfacente alle ipotesi ammesse per S , e non costituito di curve equivalenti. Ciò prova la verità del teorema enunciato.

Fisica. — *La costante dielettrica dell'azoto ad alta pressione* ⁽¹⁾. Nota di E. BODAREU, presentata dal corrisp. A. BATTELLI.

Con il metodo descritto in una Memoria pubblicata dal prof. Occhialini e da me ⁽²⁾ sulla costante dielettrica dell'aria, ho intrapreso la misura della stessa costante relativa all'azoto fortemente compresso.

Il gas mi è stato fornito in bombole a 125 atmosfere dalla ditta Kahlbaum di Berlino e dalla Società ossigeno ed altri gas compressi, con garanzia della più completa purezza; ed io lo introducevo dentro il recipiente che conteneva il condensatore (cfr. Mem. cit.), dopo aver operato in questo la più spinta rarefazione ottenibile con una pompa di Gaede. Una lunga colonna di cloruro di calcio, chiusa dentro un robusto cilindro di ghisa, era intercalata fra la bombola ed il condensatore allo scopo di rimuovere le eventuali tracce di vapor d'acqua.

In comunicazione col recipiente contenente il condensatore era posto un secondo recipiente robustissimo di acciaio, della capacità di circa 5 litri, il quale, contemporaneamente al primo, veniva riempito di gas finchè non era stabilito l'equilibrio di pressione col gas nella bombola; dopo ciò, esclusa

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. Ang. Battelli.

⁽²⁾ A. Occhialini e E. Bodareu, Nuovo Cim., 4 (1913).

la comunicazione colla bombola mediante un rubinetto, si riempiva il secondo recipiente con olio di vaselina per mezzo di una pompa di compressione, in modo da spingere tutto il gas dentro il primo recipiente per aumentarne la pressione. Questo procedimento è stato ripetuto fino a raggiungere la pressione di 226 atmosfere circa.

Per particolarità dei metodi di misura della densità e della costante dielettrica rimando alla Memoria sopra citata. Qui riporto i risultato delle misure, insieme coi valori dei rapporti $\frac{K-1}{d}$, $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$, corrispondenti alle varie densità alla temperatura media di 23° C circa.

Press. ppross. in atmosf. secondo Amagat	Densità d	Costante dielettrica K	$\frac{K-1}{d} \cdot 10^7$	$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot 10^7$
87	80	1,04750	5938	1949
114	105	1,06276	5978	1952
143	130	1,07828	6022	1956
174	155	1,09373	6047	1955
205	180	1,10953	6085	1957
226	195	1,11867	6086	1952

Le densità sono riferite all'azoto nelle condizioni normali (cioè a 0° e a 760 mm. di pressione); la pressione è calcolata dalle tabelle di Amagat, ed è soltanto approssimativa.

I valori della costante dielettrica per ogni valore di densità dati nella tabella precedente, sono le medie di parecchi valori ottenuti in condizioni assai simili di pressioni e riportati tutti ad un unico valore della densità. Da una discussione dei possibili errori (cfr. Mem. cit.) si può ritenere sicura la quarta cifra decimale.

Il valore del rapporto $\frac{K-1}{d}$ varia notevolmente con la densità, presentando nel campo da me studiato una variazione massima del 25 per 1000 e mostrando una continua tendenza a crescere. Invece, qualunque tendenza sistematica manca nel valore del rapporto $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$, che si mantiene costante a meno del 4 per 1000. Sicchè si può concludere che per l'azoto vale la formula:

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot 10^7 = 1954.$$

Anteriormente la misura della costante dielettrica dell'azoto è stata eseguita da Tangl ⁽¹⁾, il quale però si è spinto con la pressione fino a 100 atm., presso a poco il punto d'onde io sono partito. Alla densità 80 il valore di K dato da Tangl è di 1,04710, differente di 0,0004 da quello da me trovato. Secondo il Tangl, poi, il valore della costante $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot 10^7$ sarebbe 1935.

Per estrapolazione, dai miei dati si ottiene come valore della costante dielettrica dell'azoto, alla pressione normale, 1,000587; mentre coi dati del Tangl si otterrebbe 1,000581.

Come si vede, le divergenze fra i miei risultati e quelli del Tangl sono abbastanza piccole da poter essere pienamente giustificato della non rigorosa identità dei gas e delle profonde differenze nel metodo di ricerca.

Fisica. — *La costante dielettrica dell'idrogeno ad alte pressioni* ⁽²⁾. Nota di A. OCCHIALINI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

In questa Nota espongo i risultati delle misure della costante dielettrica dell'idrogeno compresso fino a 200 atmosfere, riservandomi di pubblicare tutte le particolarità del metodo quando avrò completato le ricerche che da tempo ho intraprese sopra alcuni gas puri compressi. Del resto, il metodo seguito in questo lavoro è già esposto, nelle sue linee generali, in un'altra pubblicazione ⁽³⁾; gli apparecchi della presente ricerca non sono tutti quelli adoperati negli studi sull'aria, giacchè lo scoppio di un recipiente ad aria compressa ha reso inutilizzabile gran parte di questi ultimi; ma nella ricostruzione di essi, pur introducendo modificazioni consigliate dalla precedente pratica, ho conservato intatto il principio informatore del metodo. Sicchè riguardo alle approssimazioni valgano anche per questo lavoro gli apprezzamenti contenuti nella citata Memoria.

La mia ricerca è stata preceduta da quella del Tangl ⁽⁴⁾, il quale però non ha superato le 100 atmosfere ed ha seguito metodi sostanzialmente diversi, tanto nella misura della densità quanto in quella della costante dielettrica. Per esempio, la densità nel lavoro del Tangl è dedotta dalla pressione letta sopra un manometro metallico con interpolazione sulle tabelle di Amagat; mentre io ho sempre determinato la densità in modo diretto: inoltre il valore della costante dielettrica è ottenuto da me senza ricorrere,

⁽¹⁾ Tangl, Ann. d. Phys., 26, pag. 59 (1908).

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

⁽³⁾ A. Occhialini e E. Bodaren, Nuovo Cim., 5, 12, 1913.

⁽⁴⁾ Tangl, Ann. d. Phys., 26, pag. 59, an. 1908.

come ha fatto il Tangl, ad una campionatura per mezzo di sostanze a costante dielettrica nota, e ciò, a mio parere, rappresenta un notevole vantaggio.

L'idrogeno da me adoperato è stato fornito dalla Casa Kahlbaum compreso a 125 atm., e garantito di estrema purezza. Tuttavia ho trattato il gas con energici dissecanti per eliminarne le possibili tracce di umidità. Prima di introdurre il gas nel recipiente che conteneva il condensatore, si estraeva l'aria con una pompa di Gaede in ottime condizioni di funzionamento spingendo la rarefazione all'estremo.

Allo scopo di raggiungere pressioni più elevate di quelle ottenibili dalla bombola, fu posto in comunicazione col recipiente del condensatore, che ha circa un litro di capacità, un secondo recipiente di acciaio della capacità di circa 4 litri. Quando i due recipienti erano in equilibrio di pressione (la massima fornita dalle bombole) si escludeva con un rubinetto di comunicazione la bombola e si ieniettava olio nel secondo recipiente, mediante una pompa di Cailletet, sino quasi a riempirlo. Così si poteva ridurre il volume del gas a circa $\frac{1}{5}$ del primitivo.

Per ottenere ulteriori elevamenti di pressione bastava ripetere l'operazione con nuovo gas preso dalla bombola e con particolarità di manovre facilmente immaginabili.

Nella tabella seguente sono riportate le pressioni approssimative in atmosfere, dedotte dalle tabelle di Amagat; le densità d misurate *direttamente* e riferite all'idrogeno nelle condizioni normali di temperatura e di pressione; la costante dielettrica K ed i valori dei rapporti $\frac{K-1}{d}$ e $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$ alla temperatura di 24° C circa.

Pressione approssimata	Densità d	Costante dielettrica K	$\frac{K-1}{d} 10^7$	$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} 10^8$
94	80	1,02180	2725	9018
117	100	1,02730	2730	9018
144	120	1,03280	2733	9012
169	140	1,03835	2739	9015
196	160	1,04390	2744	9014

La precisione delle misure permette di ritenere sicura la 4^a cifra decimale (cfr. Mem. cit.). Le misure incominciano da dove ha terminato il Tangl; alla densità 80 il valore di $K - 1$ del Tangl è 0,02173, inferiore di appena il 3 per 1000 a quello trovato da me.

L'estrapolazione alla pressione normale fornisce 1,0002705 (il Tangl trova 1,0002730), che supera di poco più dell'1 % quello trovato da Klemenčič e da Boltzmann.

Il rapporto $\frac{K-1}{d}$ presenta una variazione massima del 7,3 per 1000, ma cresce sistematicamente con la pressione; invece il rapporto $\frac{K'-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$ varia al massimo di *meno di 0,66 per 1000*; e le variazioni non hanno alcun carattere sistematico; talchè questo rapporto si può ritenere praticamente costante.

Credo quindi che per l'idrogeno si possa scrivere la formola:

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = 90154 \cdot 10^{-9}$$

con un'incertezza di poche unità nella cifra del quint'ordine della costante del secondo membro.

Per valore di questa costante il Tangl dà $903 \cdot 10^{-7}$, deducendolo da valori che, fra 20 e 100 atmosfere, variano tra 898 e 908.

Fisica. — *Telefono fondato sulla magnetostrizione.* Nota di L. TIERI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Sin dal 1879 Ader ⁽¹⁾ realizzò un telefono fondato sul fenomeno della magnetostrizione, adoperando come materiale magnetico un filo di ferro.

La semplicità con cui avviene la variazione di lunghezza di un filo di nichel con la magnetizzazione, in quanto va sempre accorciandosi col crescere del campo magnetico nel quale è posto, e, quel che più importa, le grandi variazioni di lunghezza che questo metallo offre specialmente quando è ricotto, in confronto con gli altri corpi ferromagnetici, fanno pensare che il nichel ricotto sia il corpo ferromagnetico più adatto per la realizzazione del telefono fondato sul fenomeno della magnetostrizione.

L'esperienza ha confermato la previsione: la sensibilità del telefono a filo di nichel è incomparabilmente maggiore di quella del telefono a filo di ferro.

Per la realizzazione del telefono in cui vengono utilizzate per la riproduzione della voce le variazioni di lunghezza, e conseguenti vibrazioni che subisce un filo di nichel posto nel campo magnetico variabile, generato da una bobina percorsa dalla corrente microfonica, un dispositivo può essere quello che vedesi in sezione nella fig. 1. Un filo f di nichel ricotto, del diametro di un millimetro circa, e della lunghezza di 10 centimetri, è saldato per un estremo nel centro di una lamina l di un ordinario telefono; l'altro estremo poggia contro la parete interna della bobina b , i cui capi

(¹) Comptes Rend., 1879, tom. 88, pag. 575; Lumière Elect., 1879, vol. I, pag. 27.

terminano nei serrafile s e s' , o è fisso rigidamente alla guaina di protezione nel punto g . Tale apparecchio ha una buona sensibilità, specialmente se il filo di nichel si sottopone previamente ad una magnetizzazione ciclica; ed

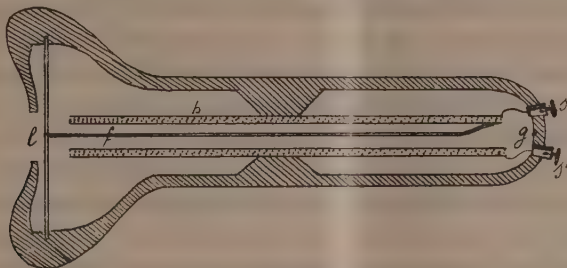


FIG. 1.

è, come quello di Bell, invertibile: disponendone due in serie e parlando davanti alla membrana di uno di essi, nell'altro si sente riprodotta distintamente la parola.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente* ⁽¹⁾. Nota III di I. BELLUCCI e R. CORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In due Note precedenti, da noi pubblicate in questi Rendiconti ⁽²⁾ sullo stesso argomento, abbiamo dimostrato che la colorazione rossa intensa che assume la soluzione acquosa dell'ordinario nichelocianuro NiCy_4K_2 quando venga sottoposta all'azione dell'idrogeno nascente in ambiente alcalino (es. amalgama di sodio), dipende dalla formazione di un composto cianurato o meglio di un cianosale del nichel monovalente. Siamo giunti a questa conclusione avendo provato concordemente, con l'impiego di vari metodi analitici, che il cianosale rosso, per riossidarsi a nichelocianuro NiCy_4K_2 , consuma esattamente un grammo equivalente di ossigeno per ogni grammo-atomo di nichel, quale richiede appunto il passaggio $\text{Ni}^I \rightarrow \text{Ni}^{II}$. Si verifica cioè in tale processo la riduzione di un cianosale (giallo) del nichel bivalente a cianosale (rosso) del nichel monovalente.

Isolamento del cianosale rosso NiCy_3K_2 .

Appariva interessante di isolare questo cianosale del nichel monovalente, contenuto nella soluzione rossa, per poterne stabilire il tipo NiCy_xK e paragonarlo con quelli numerosi dei cuprocianuri, derivati cioè dal rame

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Questi Rendiconti 1913, I sem, pp. 603 e 703.

monovalente ('), coi quali, per le ragioni accennate nella nostra prima Nota, interessava soprattutto stabilire delle analogie.

Nessuno degli AA. (Papasogli, Moore, Reitzenstein, Hayek) che si sono occupati della soluzione rossa cianurata del nichel è riuscito ad isolare da questa il composto rosso. In verità, questo problema non si presentava a priori sotto un aspetto facile, data la grande ossidabilità del cianosale rosso che sarebbe probabilmente divenuta maggiore allorchè si fosse allontanato dalla soluzione e privato quindi dell'eccesso di alcali derivante dalla sua preparazione. Dopo numerosi tentativi siamo giunti ad isolare il cianosale rosso, precipitandolo opportunamente dalla soluzione acquosa per aggiunta di alcool.

L'operazione si compieva entro un imbuto a robinetto di forma cilindrica, nell'interno del quale si manteneva costantemente un'atmosfera di idrogeno. Si adoperava una soluzione acquosa di nichelocianuro NiCy_4K_2 (10-15 cmc.) satura a temperatura ordinaria, e si procedeva alla riduzione nel modo consueto e già descritto, impiegando un eccesso di amalgama di potassio al 3 %. Completata la riduzione, si lasciava scolare il mercurio dal robinetto inferiore, e si aggiungeva alla soluzione rosso-scura un notevole eccesso di alcool (30-40 cmc.); per l'aggiunta di quest'ultimo, agitando vivamente, si separava una sostanza di colore rosso-cupo, di aspetto apparentemente oleoso, la quale rimaneva in massima parte aderente alle pareti interne del recipiente. In grazia di quest'ultima favorevole circostanza si lasciava scolare completamente il liquido acquoso-alcolico, divenuto quasi incolore, e si lavava per tre o quattro volte con rinnovate quantità di alcool al 90 % il precipitato rosso, sempre aderente alle pareti. Durante tutte queste operazioni, eseguite con una certa rapidità, si aveva naturalmente cura di mantenere nel miglior modo un ambiente di gas inerte nell'interno del recipiente.

La sostanza rossa, così isolata, portata a contatto dell'aria, si altera molto rapidamente ed in modo tale da non potersi praticamente conservare e ridurre allo stato di secchezza, come lo mostra il quasi subitaneo cambiamento del suo colore. Si scioglie in pochissima acqua rigenerando una soluzione di colore rosso intenso, la quale, esposta all'aria, si va decolorando, mentre parte del nichel precipita sotto forma di idrato NiO , aq., ed il resto rimane disciolto allo stato di nichelocianuro NiCy_4K_2 : tale ossidazione avviene molto più rapidamente a caldo.

Questa grande alterabilità non ostacolava, del resto, lo scopo che volevamo raggiungere, giacchè, per stabilire il tipo del cianosale NiCy_xK , non occorre di avere un prodotto secco. Appena precipitato e ben lavato con alcool, il cianosale rosso, in quantità qualsiasi, venne disciolto in acqua e fatto subito effluire dall'imbuto a robinetto entro un eccesso di soluzione

(¹) Grossmann u. von der Forst, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 43, 94 (1905).

titolata di jodio: dosando il nichel, dopo la prova jodometrica, risultò che, per ogni grammo-atomo di nichel, veniva consumato un grammo-atomo di iodio, rimanendo così provato che durante la precipitazione ed i lavaggi, eseguiti nel modo sopra indicato, il cianosale rosso non aveva sofferto ossidazioni sensibili.

Altre preparazioni del cianosale rosso, egualmente isolato e lavato, si utilizzarono per precisare in esso i rapporti Ni: Cy: K.

A tale scopo, la soluzione del cianosale rosso, addizionata di un po' di acqua ossigenata, veniva trattata con soluzione di nitrato di argento, acidificando poi debolmente con acido nitrico. Raccolto il cianuro di argento, si toglieva nel filtrato l'eccesso dell'argento per aggiunta moderata di acido cloridrico, compiendo nel nuovo filtrato la determinazione del nichel e del potassio. Si ottennero in tal modo i seguenti risultati su due prodotti di diversa preparazione:

- 1°. A gr. 0,1823 di Cy corrisposero gr. 0,1331 di Ni e gr. 0,1902 di K.
 2°. A gr. 0,1182 " " " " 0,0904 " " " 0,1339 " "
 3°. A gr. 0,1758 " " " " 0,1248 " " " 0,1832 " "

Da questi dati si desumono i seguenti rapporti atomico-molecolari:

	Ni	Cy	K
1°.	1	3,09	2,15
2°.	1	2,95	2,22
3°.	1	3,18	2,20

Come vedesi, tali rapporti, considerando le difficoltà inerenti all'isolamento del cianosale rosso, corrispondono con quelli



da cui si deduce che la formola che compete al cianosale rosso è $\text{NiCy}_3 \cdot 2 \text{ CyK}$, ossia $[\text{NiCy}_3] \text{ K}_2$.

Riducendo adunque in soluzione acquosa il nichelocianuro $\text{NiCy}_4 \text{ K}_2$, riferibile al nichel bivalente, si genera una colorazione rossa più o meno intensa, per la formazione del nichelocianuro $\text{NiCy}_3 \text{ K}_2$ riferibile al nichel monovalente.

È interessante di notare che quest'ultimo trova l'analogo cianosale $\text{CuCy}_3 \text{ K}_2$ fra i tipi di cuprocianuri descritti per il rame monovalente.

A somiglianza di quella del cianosale giallo $\text{NiCy}_4 \text{ K}_2$, la soluzione rossa del cianosale $\text{NiCy}_3 \text{ K}_2$ non precipita per aggiunta di solfuro ammonico.

Se si acidifica a temperatura ordinaria la soluzione del cianosale rosso $\text{NiCy}_3 \cdot 2 \text{ CyK}$, quale direttamente proviene dalla riduzione del cianosale giallo $\text{NiCy}_4 \cdot 2 \text{ CyK}$, precipita in fiocchi una sostanza color rosso-aranciato, mentre il liquido sovrastante si decolora completamente. Questo precipitato

rosso-aranciato, lasciato in seno al liquido, a contatto dell'aria, lentamente si ossida trasformandosi nel cianuro verde NiCy_2 , assumendo il colore verde pallido, caratteristico di quest'ultimo cianuro; per aggiunta di ossidanti, tale trasformazione avviene istantaneamente (es. con soluzione di iodio) o con grande rapidità (es. con soluzione di acqua ossigenata).

Il precipitato rosso-aranciato si scioglie in una soluzione di cianuro potassico, rigenerando la soluzione rossa, per cui, da tutto l'insieme, non può sorgere dubbio alcuno che esso rappresenti il cianuro NiCy . Precipitato, raccolto su filtro alla pompa e lavato (compiendo tutte queste operazioni in atmosfera di idrogeno), si ossida a vista d'occhio, ed il suo bel colore iniziale rosso-aranciato si copre subito di un velo verdastro [cianuro $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ed idrato $\text{Ni}(\text{OH})_2$].

Per evitare che questo precipitato fioccoso si alterasse, venne da noi utilizzato appena precipitato dalla soluzione del cianosale rosso, senza separarlo dal liquido.

A tal uopo un determinato volume di soluzione cianurata rossa, a titolo esattamente noto in nichel, appena ultimata la riduzione nel modo descritto e separato il mercurio proveniente dall'amalgama di sodio, veniva fatta effluire dalla buretta di riduzione entro un eccesso di soluzione titolata di jodio, resa sufficientemente acida per acido cloridrico. Per ogni saggio furono impiegati 10 cmc. di soluzione rossa.

I. Soluz. di NiCy_4K_2 (circa al 2 %) contenente gr. 0,004201 di Ni per cc.:

	Trovato		Calcolato per NiX
	I	II	
Ossigeno	0,005652	0,005794	0,005726

e riferendosi ad un grammo-atomo di nichel:

Ossigeno	7,89	8,09	8
----------	------	------	---

II. Soluz. di NiCy_4K_2 (circa al 4 %) contenente gr. 0,008672 di Ni per cc.:

	Trovato		Calcolato per NiX
	I	II	
Ossigeno	0,01161	0,01171	0,01182

e riferendosi ad un grammo-atomo di nichel:

Ossigeno	7,86	7,92	8
----------	------	------	---

Come vedesi, questi risultati provano che la sostanza rossa-fioccosa, in accordo con la formola NiCy , consuma un grammo-equivalente di ossigeno per ogni grammo-atomo di nichel, per trasformarsi completamente nel cianuro verde NiCy_2 .

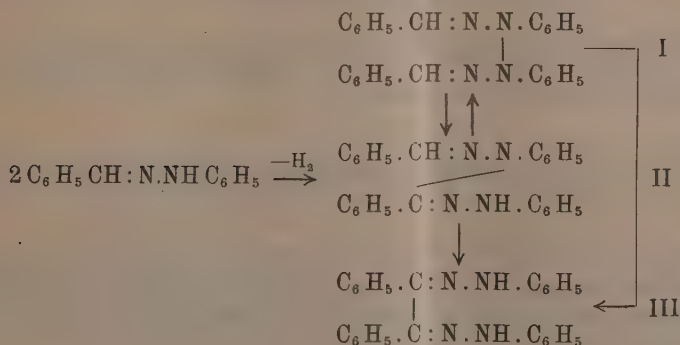
Da quanto abbiamo osservato, considerando i cambiamenti di colore tanto visibili da cui è accompagnata, la riduzione del nichelocianuro potassico

NiCy_4K_2 , in soluzione acquosa, al 4-5 %, può rappresentare addirittura un'esperienza di scuola, a proposito dei composti del nichel monovalente. La riduzione si compie infatti rapidamente a temperatura ordinaria, aggiungendo successivamente alla soluzione agitata del nichelocianuro piccoli pezzi di amalgama di sodio; il colore della soluzione passa in modo visibilissimo dal giallognolo al rosso intenso, e quest'ultimo, sospesa la riduzione, torna nuovamente al giallognolo per semplice agitazione in presenza dell'ossigeno atmosferico o per l'aggiunta, ad es., di poche gocce di acqua ossigenata. In parallelo può ancora mostrarsi che, mentre, per aggiunta di acidi diluiti, la soluzione gialla del comune nichelocianuro NiCy_4K_2 lascia precipitare il cianuro verdastro NiCy_2 , dalla soluzione rossa ottenuta per riduzione precipita il cianuro rosso-aranciato NiCy , di cui si può subito dimostrare la facilissima ossidabilità aggiungendo un po' di acqua ossigenata che lo trasforma rapidamente nel cianuro verdastro NiCy_2 .

Stiamo continuando le ricerche su questo argomento.

Chimica. — *Sulla trasformazione del dibenzaldifenilidrotetrazone nel deidrobenzalfenilidrazone e nel benzilosazone*⁽¹⁾. Nota di R. CIUSA e B. TOSCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per ossidazione del benzalfenilidrazone si ottengono, oltre ad altri prodotti, tre isomeri $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{N}_4$: il dibenzaldifenilidrotetrazone I, il deidrobenzalfenilidrazone II e l'osazone del benzile III⁽²⁾.



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ G. Minunni, Gazz. (1892), 22 b, 217; (1896), 26 a, 441; (1897), 27 b, 219, 244, 277; (1899), 29 b, 420, 434, 437; E. Bamberger, Berichte, 34, 523, 2017; 36, 57, 92; H. v. Pechmann, Berichte, 26, 1045; 27, 2920; H. Ingle e H. H. Mann, Journ. of Chem. Soc. (1895), 606; Japp e Klingemann, Ann., 247, 222.

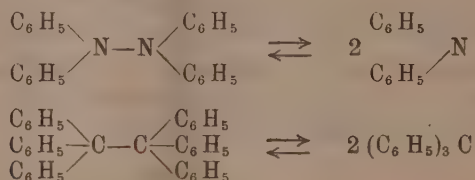
Ciò che però rende particolarmente interessanti questi prodotti d'ossidazione, è la proprietà, scoperta e studiata da G. Minunni, che ha il dibenzaldifenilidrotetrazone I, di potersi trasformare nel deidrobenzalfenilidrazone II e nell'osazone del benzile III. Il deidrobenzalfenilidrazone II, può ritrasformarsi nell'idrotetrazone I per azione dell'acido nitroso. Benchè non sia stato dimostrato direttamente, anche il deidroidrazone II ⁽¹⁾ può trasformarsi nell'osazone del benzile III.

Per la trasformazione dell'idrotetrazone in osazone del benzile, noi abbiamo trovato che è assai conveniente di far bollire per alcuni minuti l'idrotetrazone con acido cloridrico alcoolico: se si opera con una quantità sufficiente di alcool, si può osservare che l'idrotetrazone, dopo alcuni minuti, si scioglie, mentre contemporaneamente si separa l'osazone: il rendimento è buonissimo.

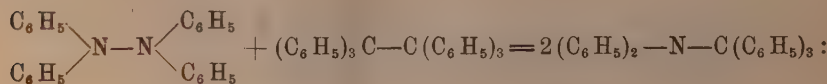
Queste trasposizioni sono di facilissima esecuzione: la spiegazione non è stata però, per quanto noi sappiamo, neanche tentata.

Le eleganti ricerche di Wieland sul contegno della tetrafenilidrazina e sulle analogie di questa coll'esafeniletano ⁽²⁾, a nostro avviso, chiariscono completamente il meccanismo di queste trasposizioni, non solo, ma quello di molte altre trasposizioni che con esse presentano una grande somiglianza.

La tetrafenilidrazina e l'esafeniletano sono dissociabili rispettivamente in azotodifenile ⁽³⁾ e trifenilmetile:



Se si mettono a reagire insieme la tetrafenilidrazina e l'esafeniletano, si ottiene la trifenilmetildifenilamina



ciò che sta a dire che in questo caso il legame C—N ha minor tendenza a dissociarsi che non quello C—C e N—N. Un'altra analogia fra l'esafeniletano e la tetrafenilidrazina, che a noi interessa ricordare, consiste nel contegno di queste due sostanze di fronte all'ossido d'azoto. Per azione dell'ossido di

⁽¹⁾ Il deidrobenzalfenilidrazone è fortemente fototropo: saranno istituite delle esperienze per vedere se anche gli altri deidroidrazoni lo sieno, e in che grado.

⁽²⁾ Ann., 392, 127, 138, 156, 169, 186.

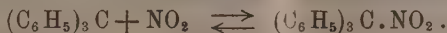
⁽³⁾ Si potrebbe forse meglio chiamarlo *difenilamino*, per analogia col trifenilmetile.

azoto si ottengono rispettivamente il trifenilnitrosometano (¹) e la difenilnitrosamina (²)



Tanto la difenilnitrosamina quanto il trifenilnitrosometano, per riscaldamento si dissociano rispettivamente nei loro componenti.

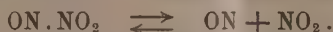
L'esafeniletano si comporta analogamente coll'ipoazotide



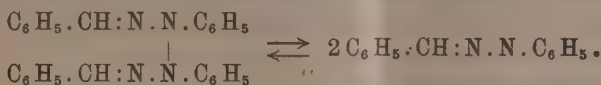
Le esperienze istituite per preparare la difenilnitramina, che si sarebbe dovuta comportare come il trifenilnitrometano



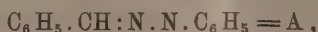
non ci han dato ancora alcun risultato positivo. La difenilnitramina corrisponderebbe all'anidride nitrosa



Se si considera ora il dibenzaldifenilidrotetrazone come un'idrazina tetrasostituita, si può ammettere una tendenza a dissociarsi:



Il sistema non saturo, con un atomo d'azoto bivalente



non è, però, stabile: esso può trasformarsi nel sistema pure non saturo, con un atomo di carbonio trivalente,



Fra i due sistemi deve ammettere uno stato d'equilibrio



Noi ci troviamo ora di fronte ad un caso perfettamente paragonabile a quello della reazione fra azotodifenile e trifenilmetile: se A si combina con se stesso, si ha l'idrotetrazone di partenza: se A si combina con B, si ha il deidroidrazone; se B si combina con se stesso, si ha l'osazone del benzile. Siccome l'osazone del benzile non pare che si trasformi in nessuno dei suoi isomeri, si dovrebbe concludere che il legame C—C di esso ha minor ten-

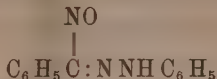
(¹) Berichte, 44, 1169.

(²) Wieland, loc. cit.

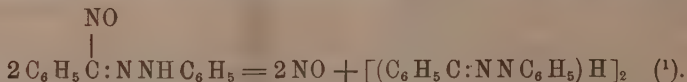
denza a dissociarsi che non il legame C—N deidroidrazonico e N—N tetrazonico.

Che sia possibile l'esistenza dei sistemi non saturi A e B, lo dimostrano le esperienze di E. Bamberger, eseguite quando, ancora, non solo non si aveva alcuna idea sull'esistenza dell'azotodifenile, ma anche l'esistenza del trifenilmetile era molto discussa.

E. Bamberger, nelle sue eleganti ricerche sul meccanismo dell'ossidazione degli aldeidofenilidrazoni con nitrito d'amile, anidride nitrosa ecc., ha potuto dimostrare che come primo prodotto si forma un C-nitrosofenilidrazone



il quale, per riscaldamento, elimina NO; il resto ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{NNH C}_6\text{H}_5$) si condensa con se stesso per dar luogo ai tre prodotti d'ossidazione, il dibenzaldifenilidrotetrazone, deidrobenzalfenilidrazone e osazone del benzile



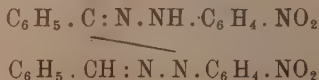
Evidentemente, perchè ciò avvenga, ricordando il contegno del trifenilnitrosometano, è necessario che il radicale ad atomo di carbonio trivalente, che si forma in un primo tempo, si trasformi, in parte od in tutto, nel radicale ad atomo d'azoto bivalente:



Il nitrosoidrazone della benzaldeide a causa della sua instabilità, non è stato ottenuto allo stato libero: si presta invece assai bene, sempre secondo le esperienze di Bamberger, il nitrosoderivato del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide:



Questo nitrosoidrazone, per riscaldamento, libera quantitativamente NO. Contemporaneamente si forma un composto $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6$ (p. fus. $236^\circ\text{--}238^\circ$), al quale Bamberger assegna la costituzione:

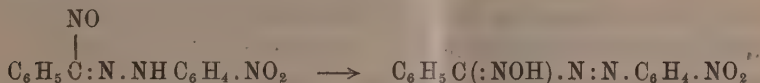


Sarebbe, quindi, un deidroidrazone.

Noi abbiamo ripetuto le esperienze di Bamberger, allo scopo di vedere se nelle acque madri della reazione fosse possibile di riscontrare la presenza

(1) E. Bamberger e W. Pemsel, *Berichte*, 36, 161; 347.

di qualche altro prodotto (di ossidazione del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide) $C_{26}H_{20}O_4N_6$, oltre quello di Bamberger. Abbiamo ottenuto ancora l'azossima corrispondente al nitrosoidrazone



riconosciuto al suo punto di fusione ed alle sue proprietà. Si ottiene inoltre una certa quantità del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide. La formazione di quest'ultimo prodotto dal suo nitrosoderivato, fa supporre la formazione di qualche altro prodotto meno idrogenato della sostanza fondente a 236-238°: non siamo però riusciti ad isolare alcun altro corpo.

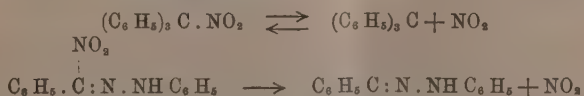
Siccome i deidroidrazoni forniscono assai facilmente un derivato benzoilico, così, per dimostrare la natura deidroidrazonica del prodotto $C_{26}H_{20}O_4N_6$ (p. f. 236-238°) ammessa da Bamberger, abbiamo fatto agire su di esso il cloruro di benzoile: in soluzione piridica le due sostanze non reagiscono. Perchè reagiscano è necessario scaldarle a 130-135°: si ottiene in questa maniera una sostanza fondente a 259°, della formula $C_{40}H_{30}O_4N_6$ ⁽¹⁾ e che non è un benzoilderivato. Assai probabilmente, si tratta di un prodotto analogo a quelli che Minunni ottiene per azione del cloruro di benzoile sull'idrotetrazone. Ciò, veramente, non parlerebbe in favore della natura deidroidrazonica ammessa da Bamberger per la sostanza $C_{26}H_{20}O_4N_6$, che si potrebbe assegnare anche alla classe degli idrotetrazoni. Non bisogna però dimenticare che anche dal deidrobenzalfenilidrazone si ottengono per azione cloruro di benzoile, dei prodotti differenti dal semplice benzoilderivato. A questo proposito non ci pare fuor di luogo il far notare come sarebbe necessario continuare lo studio dell'azione del cloruro di benzoile sui prodotti di ossidazione degli idrazoni, anche per estendere la conoscenza delle reazioni anomale del cloruro di benzoile.

Comunque, siccome la sostanza $C_{26}H_{20}O_4N_6$ di Bamberger, fondente a 238°, è ben differente dal nitrofenilosazone del benzile che fonde a 290°, si deve ammettere che il resto $C_6H_5 \cdot C : NNH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ ad atomo di carbonio trivalente, e che si ottiene per scomposizione del nitrosoderivato, si sia trasformato in parte nel sistema ad atomo d'azoto bivalente



(1) La sostanza brucia con estrema difficoltà.

(2) I nitroidrazoni, come i nitrosoidrazoni e come il trifenilnitrometano, per riscaldamento, si scompongono eliminando ipoazotide,



Non è però facile stabilire che cosa avvenga del resto $C_6H_5 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$: variando

e che questi gruppi si sieno uniti fra di loro per dare origine al deidroidrazone.

In relazione coll'analogia di contegno fra il dibenzaldifenilidrotetrazone e la tetrafenilidrazina, sta anche la colorazione che assumono queste due sostanze a contatto dell'acido solforico concentrato: le due reazioni cromatiche vanno spiegate, assai verosimilmente, con lo stesso meccanismo. Perfettamente analoghe sono pure la ben nota reazione della difenilamina cogli ossidanti in soluzione solforica ⁽¹⁾, e quella, pure in soluzione solforica, del benzalfenilidrazone cogli ossidanti, messa in evidenza da uno di noi ⁽²⁾.

Le trasformazioni del dibenzalfenilidrotetrazone ricordano, come già si disse, altre trasposizioni, che assai facilmente potrebbero essere spiegate in modo analogo.

Nelle trasposizioni benzidinica e semidinica, ed in quelle, ben note, della fenilidrazina, fenilidrossilamina, della diacetanilide, delle nitrosamine, nitramine, diazoamidobenzolo ecc., avviene sempre che l'azoto, si stacca dall'azoto e si stabilisce un legame C—N oppure C—C. Non è improbabile che il meccanismo di queste trasposizioni sia simile a quello delle trasformazioni degli idrotetrazoni ⁽³⁾.

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente* ⁽⁴⁾. Nota VIII di L. MASCARELLI e G. BRUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Dalle ricerche compiute finora da noi ⁽⁵⁾, risulta che lo iodio plurivalente ha tendenza a formare nuclei eterociclici pentaatomici, unendosi con quattro atomi di carbonio. Ciò è stato dimostrato colle esperienze nella serie del difenile. Invece, quelle fatte collo stesso scopo nella serie del difenilmetano ⁽⁶⁾ non ci hanno ancora fornito una prova certa della formazione di nuclei eterociclici costituiti da cinque atomi di carbonio ed uno di iodio. Era quindi

anche di poco le condizioni d'esperienza, si ottengono prodotti differenti, sempre però in piccolissima quantità. In massima parte il prodotto si resinifica.

⁽¹⁾ Wieland e Gambarjan, Ber., 39, 1053; Kehrman e Micewicz, Ber., 45, 2641.

⁽²⁾ R. Ciusa, Gazz. chim., XLI. In fondo non è altro che la reazione di Bülow, (Ann. 236, 195; Ber., 35, 3684). Per ciò che si riferisce agli idrazoni, vedi Neufville und Pechmann, Ber., 23, 9375.

⁽³⁾ Vedi, per ciò che si riferisce alla trasformazione benzidinica, le idee in proposito di Wieland, *Die Hydrazine*, Stuttgart (1913), pp. 52 e segg.

⁽⁴⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽⁵⁾ Nota VII: Rend. R. Acc. Lincei, 21, II, 617 (1912); e Gazz. ch. it., 43, 26. (1913).

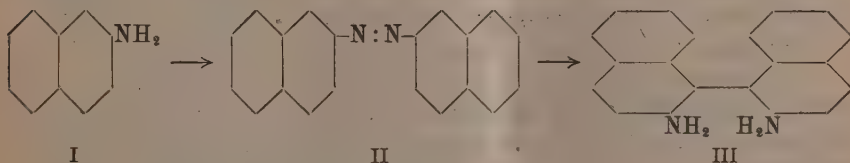
⁽⁶⁾ Rend. R. Acc. Lincei, 19, II, 338 (1910), e Gazz. ch. it., 42, I, 75 (1912); Rend. R. Acc. Lincei, 21, I, 145 (1912), e Gazz. ch. it., 42, I, 623 (1912).

naturale che noi cercassimo di estendere le ricerche nella serie del dinaftile, dove si supponeva di riscontrare un contegno analogo a quello dei derivati del difenile contenenti due atomi di iodio nelle due posizioni *orto* rispetto al legame che tiene uniti i due nuclei fenilici.

Le esperienze furono intraprese coi derivati dell' α - α' -dinaftile, di cui già si conosceva la tendenza a formare nuclei eterociclici, contenenti però il gruppo iminico in luogo dello iodio (naftocarbazoli). Tentammo la chiusura del nucleo con lo iodio, seguendo il metodo da noi più volte applicato con successo in casi simili: cioè applicammo la reazione diazoica al β - β' -diamino- α - α' -dinaftile (III) e scomponemmo con ioduro potassico il derivato tetrazoico così ottenuto.

Diciamo subito che non si riesce per tale via ad ottenere direttamente la presupposta base dinaftileniodonica, ma solo il β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile (IV). Inoltre possiamo ancora aggiungere che neppure seguendo la via più lunga, cioè quella di fare assorbire quattro atomi di cloro al diiododinaftile e poi trasformarlo in derivato iodoso o iodilico, indi trattare con ossido d'argento unido, ⁽¹⁾ pare si possa raggiungere lo scopo. Infatti da alcune prove, che però hanno bisogno di essere ripetute e controllate perchè rimaneva a nostra disposizione assai poca sostanza, sembra che il β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile abbia la proprietà di assorbire solo due atomi di cloro, per dare un bicloruro invece del tetracloruro di diiodoso-dinaftile (V).

Ad ogni modo, il problema immediato, che ci si presentava, era quello di preparare in sufficiente quantità il β - β' -di-amino- α - α' -dinaftile (III). Provammo vari procedimenti: quello che ci parve migliore (per le ragioni che esporremo, coi voluti particolari, in altro loco) si può indicare collo schema seguente:



Trovammo infatti nelle indicazioni del brevetto di Lange ⁽²⁾ il modo di trasformare utilmente la β -naftilamina (I) in β - β' -azonaftalina (II) per azione del bisolfito sodico sopra il derivato diazoico della naftilamina.

Dalla β - β' -azonaftalina poi si passa con facilità ⁽³⁾ al diaminodinaftile (III) poichè, nella riduzione di quella con polvere di zinco e acido acetico, si ottiene subito la trasposizione dell'idrazonaftalina formantesi in diaminodinaftile.

⁽¹⁾ Mascarelli e Benati, Gazz. ch. it., 38, II, 619 (1908).

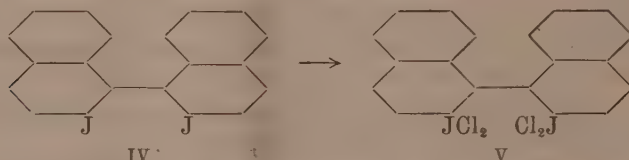
⁽²⁾ D. R. P. 78225; Ch. Centr. 1895, I, 368.

⁽³⁾ Bucherer e Schmidt, Journ. prakt. Ch., 79, 411 (1909).

A questo applicammo la reazione diazoica, e poi scomponemmo il derivato tetrazoico con ioduro potassico. La maggior parte del prodotto, che così si ottiene, è solubile in etere, e solo una piccola porzione rimane indisciolta: in questa ricercammo le reazioni caratteristiche degli ioduri delle basi iodoniche, poichè, per quanto si sa delle proprietà degli ioduri delle basi ora note, essi sono insolubili in etere e nella maggior parte dei solventi. Non ci fu possibile di avere indizio della presenza del ioduro di dinaftileniodonio. Questa parte insolubile contiene piccole quantità di naftocarbazolo.

La parte solubile in etere è costituita essenzialmente dal β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile (IV), di cui non è cenno nella letteratura. Esso è in aghi prismatici (dall'acido acetico), di colore lievemente giallo e fondenti a 224-225°.

Per azione del cloro su questo diiododinaftile, ottenemmo un prodotto fondente a 118-120°, che ha le proprietà dei bicloruri degli iodosocomposti; ma l'analisi dimostrò che esso conteneva solo due atomi di cloro invece di quattro richiesti dalla formola (V):



PARTE SPERIMENTALE ⁽¹⁾.

La β - β' -azonaftalina (II) occorrente per la preparazione del β - β' -di-amino- α - α' -dinaftile fu da noi preparata col processo di Lange ⁽²⁾. Il prodotto greggio richiede una purificazione piuttosto lunga: quando è cristallizzato ripetutamente dal toluolo, è in scaglie giallo-lucenti, fondenti a 203°.

Il passaggio dell'azonaftalina (II) al β - β' -di-amino- α - α' -dinaftile (III) venne operato riducendo l'azonaftalina con polvere di zinco in soluzione acetica, seguendo le indicazioni di Meisenheimer e Witte ⁽³⁾. Il precipitato violaceo, gelatinoso, che si ha versando in acqua il liquido della reazione, si purifica assai bene dibattendolo con una miscela di un volume di acido cloridrico ($d = 1.19$) e cinque volumi di acqua in cui il diaminodinaftile è facilmente solubile; si filtra, si precipita con ammoniacca tenendo la temperatura sotto i 10°. Cristallizzato dall'alcool, fondeva a 189°. Ci preparammo, così, circa 100 gr. di diaminodinaftile.

⁽¹⁾ La β -naftilamina occorrente per queste ricerche ci venne fornita dalla Casa Meister Lucius & Brüning di Höchst a. M. per questo noi siamo doverosi di ringraziamento.

⁽²⁾ D. R. P. 78225; Ch. Centr., 1895, I, 368.

⁽³⁾ Ber. d. d. Ch. Ges., 36, 4159 (1903).

Applicazione della reazione diazoica al β - β' -di-amino- α - α' -dinaftile (III), e successivo trattamento con ioduro potassico. — Il miglior modo di applicare questa reazione per ottenere prodotto non troppo inquinato da materie resinose, è di operare così: gr. 20 di diaminodinaftile si sospendono in una miscela di cc. 80 di acido cloridrico ($d = 1.19$) e cc. 400 di acqua (nel qual caso la maggior parte della sostanza si scioglie); poi si porta la temperatura a -5° e vi si aggiungono gr. 11 di nitrito sodico sciolto in 50 cc. d'acqua. Si deve ottenere la soluzione completa della sostanza e colorazione rossa del liquido: questo si versa in una soluzione di gr. 30 di ioduro potassico in 300 di acqua. Si ha separazione di iodio e di sostanza solida: si lascia in riposo una notte, si decolora con anidride solforosa e si scalda a circa 80° ; così la parte solida si trasforma in una polvere gialla che fonde tra 190 e 200° , ma che non può essere seccata a b. m. perchè si resinifica. Venne estratta con etere in apparecchio Soxhlet.

Parte solubile in etere. — In talune preparazioni l'etere sciolse praticamente tutto il prodotto; in altre lasciò piccola quantità di polvere brunastra (vedi dopo). La soluzione eterica venne concentrata a metà volume; così si ottiene una polvere cristallina colorata in rosso. Non conviene eliminare tutto l'etere, perchè altrimenti il residuo si fa resinoso e nerastro e non si riesce più a liberarlo dalla materia colorante. La purificazione del prodotto richiede qualche cura: conviene lavarlo ripetutamente su filtro con alcool, poi scioglierlo nella minor quantità possibile di cloroformio; per raffreddamento, una parte si separa in cristalli giallo-intenso; lo si ricristallizza dall'acido acetico glaciale. Cristalli aghiformi lievemente gialli, fondenti a $224-225^\circ$.

L'analisi diede:

Calcolato per $C_{20}H_{12}J_2$: % C 47.45; H 2.39; J 50.16

Trovato % C 47.22; H 2.42; J 50.41.

Il β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile è solubilissimo in cloroformio, acetone, etere acetico, tetracloruro di carbonio, benzolo; meno in etere, poco in alcool etilico e metilico ed in acido acetico a freddo.

Parte insolubile in etere. — La piccola porzione di polvere brunastra, rimasta indisciolta, venne dibattuta a lungo ed anche scaldata in sospensione acquosa con ossido d'argento; ma non si poté ottenere la reazione alcalina nel liquido, come dovrebbe essere se vi fosse stata presente la base iodonica libera: nè il lieve intorbidamento avuto in seguito a trattamento con ioduro potassico può in tal caso essere indizio sicuro di tracce di base.

In questa polvere è contenuto un po' di naftocarbazolo, il quale evidentemente si origina nello stesso modo con cui si forma il carbazolo quando si applica la stessa reazione all'*o-o'*-di-aminodifenile (¹).

(¹) L. Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 16, II, 565 (1907).

Azione del cloro sopra il β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile (IV) ⁽¹⁾. — Facendo passare una lenta corrente di cloro nella soluzione cloroformica, mantenuta a 0°, della sostanza, si ottiene una crosta giallo-cristallina, che fonde, decomponendosi, a 118-120°.

L'analisi del cloro attivo dimostrò trattarsi di derivato biclorurato. Calcolato per $C_{20}H_{12}Cl_2J_2$: % Cl 12.30; trovato 11.65.

Procedemmo ad una ulteriore azione del cloro nella soluzione cloroformica del prodotto fondente a 118-120°, ma non ebbimo separazione di prodotto. Se si lascia evaporare a freddo il solvente, si ottiene un olio, che si rapprende in pellicola resinosa.

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.* Nota IX di L. MASCARELLI e M. NEGRI ⁽²⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel proseguire le ricerche già intraprese nella serie dei derivati del dinaftile ⁽³⁾ allo scopo di stabilire se anche questi sono in grado, come con una certa facilità avviene nella serie del difenile, di formare composti a nucleo eterociclico contenente quattro atomi di carbonio e uno di iodio, abbiamo voluto prendere in esame i derivati del β - β' -dinaftile.

A tale scopo ci occorreva di avere a nostra disposizione una buona quantità di α - α' -diamino- β - β' -dinaftile (II), non ancora descritto nella letteratura, ed a noi necessario come prodotto di partenza. Abbiamo cercato di prepararlo per riduzione del corrispondente dinitroderivato (I), già ottenuto da Vesely ⁽⁴⁾.



ma abbiamo incontrato difficoltà, che finora non siamo riusciti a superare.

Poco vi era da sperare in una riduzione normale operando con acido acetico e zinco in presenza di acido cloridrico, come fece Julius ⁽⁵⁾ a pro-

⁽¹⁾ Sentiamo il dovere di ringraziare la studentessa A. Francesconi, per la cooperazione prestata in questa parte.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università Bologna.

⁽³⁾ L. Mascarelli e Brusa, Rend. R. Acc. Lincei, 2° sem. 1913, pag. 494.

⁽⁴⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 38, 138 (1905).

⁽⁵⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 1886, 2551.

posito di un dinitrodinaftile isomero, poichè già Vesely ⁽¹⁾ aveva ottenuto direttamente dall' α - α' -dinitro- β - β' -dinaftile il relativo naftocarbazolo, operandone la riduzione con acido acetico e polvere di zinco.

Anche la riduzione con stagno e acido cloridrico, oppure con cloruro stannoso e acido cloridrico, non condusse a risultati favorevoli. Non abbiamo provato la riduzione in ambiente alcalino, perchè è risaputo che i nitroderivati aromatici vengono dai riduttori alcalini trasformati specialmente in azossi e azoderivati. Così è noto che l' o - o' -dinitrodifenile viene da tali riduttori trasformato dapprima in azossiderivato (fenazondiossido e fenazonmonossido) e poi in azoderivato ciclico (fenazone).

Però avevamo una certa fiducia nei metodi di riduzione catalitica con platino colloidale, essendo noto che con questi processi si riducono con tutta facilità i nitrogruppi ad aminogruppi. Nel nostro caso, se si fosse potuto operare con un solvente neutro, eliminando la presenza di acidi che con tutta verosimiglianza sono la causa di formazione del naftocarbazolo, avremmo forse avuto la riduzione a diaminodinaftile. Disgraziatamente, non abbiamo potuto trovare un solvente che sciolga a freddo il dinitrodinaftile e che si presti al caso. L'insolubilità di questa sostanza nei solventi ordinari rende difficili le operazioni.

Riportiamo brevemente le prove fatte.

Riduzione con cloruro stannoso alcoolico. — Gr. 7 di α - α' -dinitro- β - β' -dinaftile, gr. 33 di cloruro stannoso, cc. 37 di acido cloridrico ($d = 1.19$) e cc. 200 di alcool si scaldarono a ricadere per circa due ore. Pochissima sostanza passò in soluzione. Si filtrò, si alcalinizzò fortemente, si raccolse la parte rimasta indisciolta nel liquido alcalino, e la si estrasse con etere in apparecchio Soxhlet. Eliminato l'etere si ebbe poca polvere bruna, che, ricristallizzata dal benzolo, fondeva tra 191 e 197°. Si tratta di naftocarbazolo impuro, poichè dà le reazioni cromatiche, che ad esso attribuisce Vesely (loc. cit.). Esso si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa che, per aggiunta di una goccia di acido nitrico, passa al verde.

Le ricerche fatte per accertarci se nella reazione si era formata sostanza solubile in acido cloridrico e riprecitabile con ammoniaca, furono negative.

Avendo osservato che il dinitrodinaftile è più solubile in alcool amilico bollente che non in alcool ordinario, abbiamo voluto scaldare a b. m. per quattro ore, ed in corrente di acido cloridrico, gr. 7 di sostanza, cc. 100 di alcool amilico saturo di acido cloridrico, e gr. 33 di cloruro stannoso.

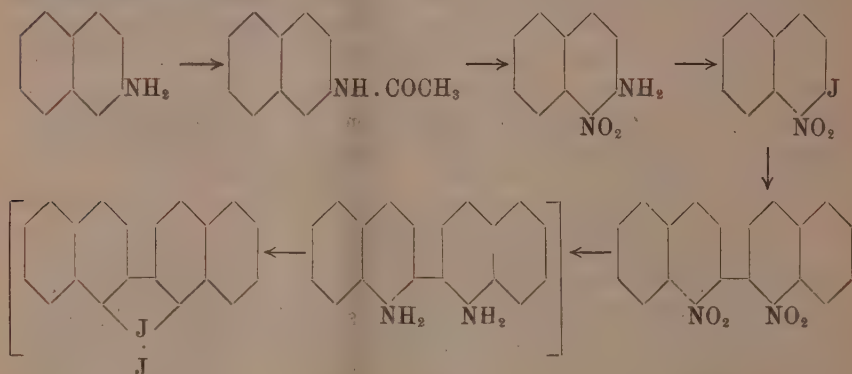
Ottenemmo una soluzione bruna, che dibattemmo con acqua; poi separammo lo strato acquoso, il quale, con ammoniaca, non precipitava (assenza del cloridrato di diaminodinaftile). Lo strato amilico si distillò in corrente di vapor acqueo; il liquido rimasto nel pallone a distillazione fu alcaliniz-

(¹) Ber. d. d. ch. Ges. 38, 139 (1905).

zato, e, poscia, estratto con etere. Eliminato questo, rimase poca polvere, che mostrava le reazioni del naftocarbazolo.

Riduzione con platino colloidale. — Operammo analogamente a quanto descrive Skita a proposito del nitrobenzolo ⁽¹⁾, usando dapprima l'acido acetico come solvente, ed in un'altra operazione l'alcool etilico. L'insolubilità del prodotto non permise che la riduzione si compiesse.

Se, oltre queste ragioni, si aggiunge il fatto che non è facile ad ottenersi in grande quantità la α -nitro- β -naftilamina, e che inoltre, occorre molto tempo e si ha poco rendimento nel trasformare questa in α -nitro- β -iodio-naftalina per poi unire i due nuclei naftalinici mediante riscaldamento con polvere di rame (Naturkupfer), si vede che varie sono le cause che poco ci invogliano ad insistere nella via prefissa, la quale può riassumersi nello schema seguente:



Chimica-fisica. — *Velocità di reazione nelle trasformazioni fototropiche* ⁽²⁾. Nota di M. PADOA e TERESA MINGANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I risultati conseguiti da uno di noi ⁽³⁾ nella determinazione dei coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche, facevano sperare che si potesse arrivare alla misura di qualche velocità di reazione; senonchè sembrava difficile di introdurre la valutazione di quantità e di rapporto fra la sostanza iniziale e quella trasformata dalla luce. Fortunatamente, Senior, Shepherd e Clarke ⁽⁴⁾ hanno potuto recentemente preparare *per via umida* entrambe le modificazioni di una sostanza fototropa, la saliciliden- β -naftil-

⁽¹⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 3589 (1912).

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽³⁾ M. Padoa e G. Tabellini. Questi Rendiconti, 1912, II, 188.

⁽⁴⁾ Journal of the Chemical Society. Transactions (1912), II, 1950.

amina, per cui pensammo di preparare delle miscele in rapporti determinati delle due forme gialla e rossa di questa sostanza; le tinte risultanti venivano riprodotte su carta nel modo più fedele possibile. Sottoponendo la forma gialla all'azione della luce, il colore tendeva al rosso, passando per le varie gradazioni fissate con le tinte campioni, cosicchè, tenendo conto dei tempi occorrenti ad assumere le dette colorazioni, potemmo calcolare la costante dell'equazione che esprime la velocità di coloramento. Analogamente si procedette per la reazione inversa.

Prima di esporre i dati delle nostre esperienze, faremo notare che ci siamo posta fin da principio l'obbiezione riguardante l'identità delle forme rosse ottenute alla luce e per via umida; ma oltre alla uguaglianza perfetta della colorazione, l'identità dei coefficienti di temperatura per le velocità di scoloramento (in entrambi i casi, il loro valore è 2) ci persuase della giustezza di quanto asseriscono gli autori su citati.

La saliciliden- β -naftilamina si può ottenere nella forma rossa all'atto della combinazione fra l'aldeide salicilica e la naftilamina; ricristallizzandola, tende a trasformarsi nella modificazione gialla, più o meno facilmente a seconda del solvente, della concentrazione e della temperatura.

Preparammo le miscele seguenti: $\frac{3}{4}$ giallo + $\frac{1}{4}$ rosso; $\frac{1}{2}$ giallo + $\frac{1}{2}$ rosso; $\frac{1}{4}$ giallo + $\frac{3}{4}$ rosso; facendo uso dell'orange G della Badische Anilin und Soda Fabrik, e dell'eritrosina, riproducemmo su carta le tre tinte.

Nelle tabelle seguenti riproduciamo i risultati ottenuti nelle esperienze di coloramento, fatte alla luce diretta del sole.

	Grado di trasformazione	tempo in minuti	K
I	$\frac{1}{4}$ rosso	8'	0,01560
	$\frac{1}{2}$ "	19	0,01584
	$\frac{3}{4}$ "	35	0,01720
II	$\frac{1}{4}$ "	8	0,01560
	$\frac{1}{2}$ "	19	0,01584
	$\frac{3}{4}$ "	37	0,01627
III	$\frac{1}{4}$ "	9	0,01397
	$\frac{1}{2}$ "	21	0,01433
	$\frac{3}{4}$ "	42	0,01433
IV	$\frac{1}{4}$ "	4.30"	0,02774
	$\frac{1}{2}$ "	11.0	0,02737
	$\frac{3}{4}$ "	20.30	0,02936
V	$\frac{1}{4}$ "	6.30	0,01920
	$\frac{1}{2}$ "	17.0	0,01771
	$\frac{3}{4}$ "	29.30	0,02040

Il valore di K conserva, come si vede, una soddisfacente costanza, in ogni serie di esperienze, ed è calcolato *ammettendo che la reazione di colo-*

ramento sia monomolecolare. Variando poi l'intensità della luce da una serie di esperienze all'altra, deve anche variare il valore di K , il quale è in realtà il prodotto della vera costante della reazione k , per il valore J della intensità luminosa. L'equazione seguita nel coloramento è dunque la

$$\frac{dx}{dt} = kJ (1 - x),$$

ed i valori di $kJ = K$ si mantengono bene costanti calcolandoli mediante i tempi trovati coll'espressione integrata

$$kJ = K = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - x}.$$

Facciamo ancora notare che i su riportati valori numerici di K sono quelli calcolati coi logaritmi in base 10, anzichè coi logaritmi naturali; questo, evidentemente, non influisce sull'apprezzamento della costanza.

In ciascuna serie d'esperienze la temperatura veniva mantenuta costante mediante un bagno d'acqua o di ghiaccio, contenuto in un bicchiere di vetro; il tubetto che conteneva la sostanza sensibile era immerso nel bagno, aderente alla parete del bicchiere, e illuminato attraverso la parete stessa. Le prime tre serie d'esperienze furono fatte a 0° ; la serie IV a 10° e la quinta a 0° ; queste due esperienze eseguite contemporaneamente, allo scopo di porle in condizioni identiche per ciò che riguarda l'intensità della luce, servirono a rilevare l'incremento della velocità di coloramento coll'aumentare della temperatura. Il valore medio del rapporto delle costanti nelle due serie è $K_t = 1,47$.

È questo un coefficiente di temperatura molto più elevato di quelli osservati su sostanze fototrope in esperienze precedenti (vedi Padoa e Tabelini, loc. cit.), ed è anche uno dei più elevati per reazioni fotochimiche in genere. Come riprova, valgano le seguenti ulteriori esperienze:

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
VI	$\frac{1}{4}$ rosso	14,30''	0,00854
	$\frac{1}{2}$ "	35,0	0,00860
VII	$\frac{1}{4}$ "	10,30	0,0118
	$\frac{1}{2}$ "	25,0	0,0120

Da queste cifre si calcola come valore medio $K = 1,39$.

Ciò posto, passammo alle esperienze di scoloramento, le quali ci hanno dato un risultato imprevisto e interessante.

Ne riportiamo le seguenti tre serie:

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
I	$\frac{1}{4}$ giallo	1,00	0,3333
$t = 100^\circ$	$\frac{1}{2}$ "	3,12	0,3125
	$\frac{3}{4}$ "	9,30	0,3157
II	$\frac{1}{4}$ "	0,30	0,6666
$t = 110^\circ$	$\frac{1}{2}$ "	1,25	0,7092
	$\frac{3}{4}$ "	4,20	0,6926
III	$\frac{1}{4}$ "	2,00	1,666
$t = 90^\circ$	$\frac{1}{2}$ "	6,30	1,538
	$\frac{3}{4}$ "	19,00	1,580
IV	$\frac{1}{4}$ "	2,10	1,555
$t = 90^\circ$	$\frac{1}{2}$ "	6,40	1,501
	$\frac{3}{4}$ "	20,10	1,488

Facendo i rapporti dei tempi di scoloramento per intervalli di 10° , per valore medio del coefficiente di temperatura si ottiene $K_t = 2,0$, valore che è vicino a quelli di tante altre reazioni non fotochimiche.

I valori di K tentammo dapprima di calcolarli con l'equazione precedente, relativa a reazioni monomolecolari: ma in questo modo la costanza non si mantiene affatto (¹); al contrario, essa diviene assai soddisfacente ammettendo che la reazione di scoloramento sia bimolecolare, secondo la

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2,$$

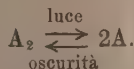
da cui

$$K = \frac{x}{t(1-x)}.$$

Ne viene di conseguenza che l'equilibrio fra le due forme della sostanza fototropa presa in esame sarebbe rappresentato dalla

$$K_1 x = K_1 I (1-x).$$

Per tal ragione si potrebbe forse ammettere che le molecole *solide* della forma stabile, allo scuro, fossero dimere di quelle della forma stabile alla luce. In tal caso il processo seguirebbe secondo lo schema



(¹) Così per la serie I, in una reazione monomolecolare, si troverebbero per k i tre valori: 0,12385 0,09406 0,06336.

Perchè ciò fosse, occorrerebbe che tale polimeria fosse legata allo stato solido, poichè, diversamente, dovremmo trovare in soluzione molecole doppie, ciò che è contraddetto dalle esperienze crioscopiche finora eseguite. Le molecole semplici *sciolte* dovrebbero poi esser diverse, per isomeria, da quelle semplici allo stato solido, stabili alla luce: ciò, del resto, sarebbe confermato dall'impossibilità di ottenere due soluzioni di colore diverso, dalle due forme solide. Finalmente, come si è già notato (vedi Padoa e Tabelini, loc. cit.), l'applicazione della legge d'azione di massa a questi fenomeni presuppone la formazione di soluzioni solide in tutti i rapporti fra le due forme, cosa che sembra confermata dalla omogeneità dei cristalli nei vari stadii di coloramento; ammettendo però la polimeria, rimarrebbe da spiegare come tali soluzioni solide possano formarsi, pure mancando le analogie di costituzione, in generale necessarie.

Sopra tali questioni speriamo che ulteriori ricerche chiariscano ogni dubbio.

Dato il risultato ottenuto per la saliciliden- β -naftilamina, è facile comprendere come aumentasse l'interesse dell'esame d'altri corpi fototropi; così abbiamo fatto analoghe esperienze, per ora col solo fenilidrazone della benzaldeide. Siccome questa sostanza, una volta colorata alla luce, retrocede lentamente se portata al buio, abbiamo potuto preparare delle miscele campioni del fenilidrazone bianco, e di quello, colorato al sole fino al massimo limite, che si ammise come trasformato per intero, almeno alla superficie.

Le seguenti esperienze di coloramento conducono a valori di K costanti, ammettendo che la reazione sia monomecolare, come nel caso precedente.

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
I	$\frac{1}{4}$ rosso	3,00"	0,04128
	$\frac{1}{2}$ "	7,30	0,04013
	$\frac{3}{4}$ "	13,30	0,04460

Tali osservazioni, compiute in pari tempo, e con identico risultato, a 2° e a 12°, dimostrano, come già si era trovato in precedenza, che una differenza di temperatura di 10° non produce accelerazione apprezzabile nella velocità di coloramento. Per determinare anche il coefficiente di temperatura, osservammo in pari tempo la velocità di coloramento in due tubi di Dewar, mantenuti l'uno, con ghiaccio, a 0°, e l'altro, con anidride carbonica solida e acetone, a — 80°.

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
II $t = 0^\circ$	$\frac{1}{4}$ rosso	3,00"	0,04128
	$\frac{1}{2}$ "	7,30	0,04013
	$\frac{3}{4}$ "	13,30	0,04460
III $t = -80^\circ$	$\frac{1}{4}$ "	5,00	0,02477
	$\frac{1}{2}$ "	12,30	0,02408
	$\frac{3}{4}$ "	23,00	0,02618

Il coefficiente di temperatura, K_t , ha dunque un valore che oscilla fra la radice ottava di $5/3$ e quella di $23/13,5$, essendo che con un intervallo di temperatura di 80° la velocità di coloramento diviene da 1,666 a 1,703 volte maggiore. A conti fatti, risulta per K_t un valore compreso tra 1,065 e 1,068, quasi identico a quello trovato pel coloramento dell'o-tolilosazone del piperile.

In quanto alle esperienze di scoloramento, queste diedero un risultato pure analogo a quelle del caso precedente:

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
I $t = 60^\circ$	$1/4$ giallo	6,00''	0,0555
	$1/2$ "	18,00	0,0555
	$3/4$ "	54,00	0,0555
II $t = 70^\circ$	$1/4$ "	3,30	0,9524
	$1/2$ "	10,30	0,9524
	$3/4$ "	31,30	0,9524

Le costanti K sono tenute in base alla equazione d'una reazione bimolecolare; il coefficiente di temperatura che si calcola da queste ultime esperienze è $K_t = 1,7$, in perfetto accordo con quello trovato in precedenza da Padoa e Tabellini.

Ci proponiamo di proseguire queste misure, estendendole possibilmente a sostanze fototrope di costituzione diversa da quelle finora esaminate.

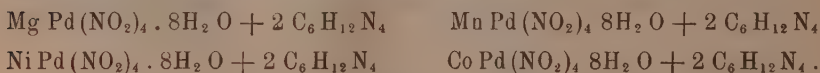
Chimica fisica. — I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche. Nota II di M. PADOA e B. FORESTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Su alcuni palladonitriti di metalli bivalenti fissati per mezzo di basi organiche* ⁽¹⁾. Nota di G. SCAGLIARINI e G. B. ROSSI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Di un ipotetico acido palladonitroso sono noti solamente i sali di potassio e di argento, dalle formule rispettive: $K_2 Pd(NO_2)_4$ ed $Ag_2 Pd(NO_2)_4$. Il primo preparato da Fischer ⁽²⁾, venne in seguito studiato dal Lang ⁽³⁾ e da W. Gibbs ⁽⁴⁾, e, più recentemente, da Pozzi-Escot e Conquet ⁽⁵⁾; dell'altro, ottenuto per doppio scambio dal primo con un sale solubile di argento, si occuparono successivamente il Lang. (loc. cit.) e W. Gibbs (loc. cit.).

Date le scarse cognizioni che su tale argomento si hanno, ci parve non privo di interesse estendere le ricerche in proposito per rendere possibilmente meno incompleta la serie dei palladonitriti. Ci occupammo però dei sali coi metalli bivalenti. La loro estrema solubilità rendeva impossibile di ottenerli allo stato solido, e però dovemmo ricorrere ai soliti agenti fissatori come già uno di noi ⁽⁶⁾ aveva fatto per altri sali. Anche in questo caso l'esametilentetrammina ci servì assai bene allo scopo. In tale modo ottenemmo i palladonitriti di magnesio, manganese, nichel e cobalto: gialli i due primi; rispettivamente verde smeraldo e rosso mattone gli altri due. Ad essi spettano le seguenti formule:



Naturalmente sono fortemente idratati, giacchè nel complesso molecolare entra la esametilentetrammina che, come è noto, ha il potere di determinare la formazione di idrati molto elevati.

Come è naturale essi sono completamente isomorfi fra loro, potendosi ottenere cristalli misti in tutti i rapporti, aventi colorazioni più o meno intense a seconda che predominano i sali più colorati di nichel e di cobalto, o quelli meno colorati di magnesio e manganese. Anzi, ai cristalli di miscela si dovette ricorrere per confermare la formula del palladonitrito di cobalto

(1) Lavoro eseguito nell'Istit. di chim. generale della R. Università di Bologna.

(2) Ann. Ph. Chem. Pogg. 9, 256 (1827).

(3) J. prakt. Chem. (1) 83, 415 (1861).

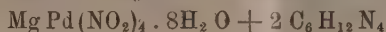
(4) Am. J. Sc. (2) 34, 341 (1862).

(5) Compt. rend. 130, 1073 (1900).

(6) Questi Rendiconti, 21, II, 88 (1912); ibid., 21, II, 640.

che, stante la sua facile alterabilità, forniva dati analitici un po' discordi dai valori teorici.

Palladonitrito di magnesio ed esametilentetrammina.



In una soluzione limpida e satura a freddo di nitrito di magnesio ed esametilentetrammina, ottenuta aggiungendo la quantità necessaria di nitrito sodico ed esametilentetrammina ad una soluzione di acetato di magnesio in modo da non avere nessun intorbidamento, si fa arrivare a goccia a goccia una soluzione concentrata, e pur essa fredda, di cloruro di palladio e nitrito sodico, previamente e leggermente acidificata con acido cloridrico. Agitando, in seguito a prolungato raffreddamento, lentamente si vengono formando numerosi e minuti cristalli, che vanno ad incrostare le pareti del vaso in cui avviene la reazione.

La polvere cristallina, filtrata alla pompa e lavata, stante la sua grande solubilità, con pochissima acqua, venne da essa ricristallizzata. Si ottennero allora cristallini ben formati, di un bel colore giallo paglierino, che, asciugati fra carta bibula, furono sottoposti alla analisi:

Calcolato per $\text{Mg Pd}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		Trovato	
Mg	= 3.29	3.32	3.27
N (nitroso)	= 7.58	7.50	7.30
N (totale)	= 22.74	22.95	23.00

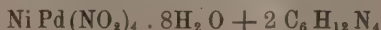
Palladonitrito di manganese ed esametilentetrammina.



Si prepara come il precedente sale di magnesio, avendo anche in questo caso la precauzione di non usare soluzioni troppo concentrate, a fine di evitare, durante il raffreddamento, la possibile formazione di nitrito di manganese che andrebbe ad inquinare il palladonitrito. Si presenta in piccoli cristalli colorati in giallo più carico del precedente sale di magnesio. Non può essere cristallizzato senza parziale alterazione.

Calcolato per $\text{Mn Pd}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		Trovato	
Mn	= 7.14	7.05	7.26
N (nitroso)	= 7.28	6.95	6.89
N (totale)	= 21.84	21.99	22.04

Palladonitrito di nichel ed esametilentetrammina.



Per la preparazione di questo sale, poichè non esiste il nitrito di nichel ed esametilentetrammina, si può agire con soluzioni molto concentrate, ed

ottenere così un rendimento assai migliore in sale. Esso si presta assai bene ad essere cristallizzato; ed allora si presenta in cristallini ben formati, di colore verde smeraldo, che alla analisi dettero i seguenti valori:

Calcolato per $\text{NiPd}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		Trovato	
Ni	= 7.58	7.57	7.62
N (nitroso)	= 7.24	7.15	6.91
N (totale)	= 21.73	21.90	21.90

Palladonitrito di cobalto ed esametilentetrammina.



A cagione della facile ossidabilità del sale cobaltoso, in questo caso è opportuno di operare in corrente di idrogeno, usare acqua bollita per le soluzioni dei reagenti, ed inoltre non eccedere col nitrito sodico ed acido cloridrico per non avere un troppo abbondante svolgimento di vapori nitrosi che nuocerebbero alla reazione.

Il precipitato è costituito da piccoli cristalli che, appena formati, sono colorati in rosa e che all'aria volgono al rosso mattone. Rapidamente asciugati fra carta bibula, furono analizzati:

Calcolato per $\text{CoPd}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		Trovato	
Co	= 7.62	8.25	
N (nitroso)	= 7.24	6.72	
N (totale)	= 21.72	21.30	21.20

Nonostante i risultati analitici poco soddisfacenti, si poté accertare la formula di questo sale in base all'isomorfismo con i corrispondenti composti di magnesio e di manganese; di fatti si poterono ottenere soluzioni solide di un rosa più o meno carico a seconda la quantità di sale di cobalto in esse contenuto. In tali miscele il sale cobaltoso resiste assai meglio alla ossidazione conservando la tinta iniziale rosea anche per lungo tempo.

Patologia vegetale. — *Sulla produzione sperimentale di iperplasie nelle piante.* Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

È noto come le galle più differenziate (*prosopsemi* nel senso di Küster) costituiscano uno dei fenomeni biologici più interessanti, rappresentando esse un'irrefutabile prova delle notevoli deviazioni dal tipo normale che, sotto l'influenza di uno stimolo esterno, possono subire i processi di sviluppo e di differenziamento di un organo, determinando l'origine di formazioni nuove per la loro struttura e per la loro finalità. Disgraziatamente, sino ad ora i tentativi per fondare una morfogenia sperimentale, imitando i processi di stimolazione che in natura determinano la formazione delle galle, sono completamente falliti. L'idea, espressa per la prima volta da Malpighi, che l'organismo cecidogeno inoculi nei tessuti della pianta ospite un *veleno*, ed accettata, più o meno modificata, dalla maggior parte degli studiosi del problema, non può certo venire abbandonata per l'insuccesso di simili tentativi. La sua attendibilità è anzi dimostrata da numerose osservazioni che dimostrano l'influenza notevole dei prodotti di secrezione del cecidonte sopra i tessuti dell'ospite.

Il risultato negativo della prova sperimentale può esser derivato, astrazione fatta dalla possibile mancanza o deficienza di reattività dei tessuti vegetali sottoposti all'inoculazione, dal non aver adoperato sostanze che avessero una vera azione stimolante, come anche dal modo con cui queste sostanze venivano inoculate. Giacchè nei tentativi di produzione sperimentale d'iperplasie gallari occorre non solo realizzare un *optimum* di stimolazione per ciò che riguarda le proprietà chimiche della sostanza da inoculare, ma è necessario ripetere per quanto sia possibile le condizioni nelle quali lo stimolo agisce. Queste condizioni, che io ho studiato particolarmente nelle galle fogliari e nelle iperplasie radicali della vite prodotte dalla fillossera, consistono essenzialmente nella produzione di una ferita *asettica*, e che rimane tale per lo meno tutto il tempo in cui la sostanza secreta dal cecidoozoo esercita un'azione stimolante sulle cellule limitanti la ferita o su quelle poste anche più lontano.

È in dipendenza di questa mancata infezione ⁽¹⁾ e per l'impedito accesso dell'ossigeno atmosferico, che per questa sorta di ferite difficilmente si veri-

(1) Mi riferisco a microrganismi saprofiti o anche parassiti, ma casualmente introdotti nella ferita, giacchè si potrebbe fare eccezione per i microrganismi viventi in rapporti simbiotici nel tubo digerente o negli organi sessuali del cecidoozoo. L'idea, però, che molte galle debbano la loro origine all'intervento di microrganismi simbiotici è già stata dimostrata infondata da me per quanto riguarda la fillossera (Centralbl. f. Bakt., II Abt., 1909, Bd. XIV), e da Molliard per la *Schizoneura lanuginosa* (Rev. gen. de bot., 1913).

ficano i comuni processi di reazione dei tessuti provocanti la formazione di uno strato suberoso. Se questo si formasse subito dopo il trauma, isolando completamente le cellule lesionate dai tessuti circostanti, evidentemente la galla non potrebbe originarsi.

Ora invece la formazione di pareti suberificate è attivissima tutte le volte che noi facciamo le iniezioni con le comuni siringhe o con tubi capillari di vetro. Con questi metodi è difficile di impedire l'accesso dell'aria nella ferita e lo sviluppo di microrganismi saprofiti a spese del contenuto delle cellule lacerate e della stessa sostanza inoculata, che naturalmente modifica notevolmente le sue proprietà chimiche, a meno che non si tratti di una sostanza antisettica. In questo caso però essa non può diffondersi nei tessuti, e la sua azione necrotizzante resta limitata a poche cellule. Viene quindi a mancare un'azione stimolante specifica, e il risultato finale, tutto al più, è costituito dal prodotto di reazioni alla ferita e alla perturbazione nei rapporti di correlazione degli elementi istologici circostanti (¹).

Una seconda condizione essenziale per la produzione sperimentale di iperplasie gallari è che lo stimolo avvenga *localmente*, su determinati tessuti. L'azione stimolante diffusa sopra una estesa porzione di un organo potrà determinare più facilmente una trofomorfosi, un'ipertrofia o un'iperplasia diffusa (²), piuttosto che il differenziarsi localizzato di un meristema secondario, omologo al *plastema gallare* nel senso dato da Beyerink a questa parola. A uno stimolo *locale* debbono corrispondere, oltre a un'eventuale reazione specifica, anche delle reazioni secondarie che derivano dalle perturbazioni sopravvenute nei rapporti osmotici, chimici e, quindi, trofici fra le cellule stimulate e quelle rimaste allo stato normale. La struttura di qualsiasi sorta di galla non può essere spiegata senza ammettere il concorso di queste reazioni di correlazione.

Un'altra condizione essenziale, fra quelle almeno che è possibile desumere dall'osservazione diretta, è che lo stimolo agisca per un tempo rela-

(¹) È quanto avviene nella produzione sperimentale di intumescenze o di peli anormali per mezzo di sali tossici. Cfr. Schrenk in *Missouri Bot. Garden*, 1905; Haberlandt, in *Festschr. f. Schwendener*, 1890; Küster, in *Flora*, 1906.

(²) Rientra in questi casi l'interessante risultato ottenuto da Molliard nelle sue esperienze sull'azione ipertrofizzante dei prodotti elaborati dal *Rhizobium radicicola* sulle radici di pisello. La specificità dell'azione tubercoligena del batterio non resta però dimostrata in questi tentativi. L'ingrossamento generale della radice può essere riguardato come una semplice trofomorfosi, paragonabile a quelle ottenute pure sperimentalmente con altre sostanze su piante diverse. Resta soltanto dimostrato che l'attività metabolica del microrganismo modifica i costituenti della soluzione nutritiva in modo da rendere l'azione di questa molto più ipertrofizzante di quanto essa sia prima della coltura. Ciò non vuol dire che questi stessi prodotti si formino nei tubercoli radicali, nè che essi promuovino la formazione dello speciale meristema, all'attività del quale è dovuto l'accrescimento dei tubercoli stessi, nè che anche specie saprofitiche banali non siano in grado di elaborare questi prodotti da una soluzione della medesima composizione.

tivamente lungo o che si ripeta successivamente numerose volte ⁽¹⁾. I tessuti vegetali non offrono la possibilità, come quelli animali, di poter ricevere dosi relativamente grandi di liquido gradatamente riassorbibile. Specialmente nei tessuti giovani e in quelli meristematici gli spazi intercellulari sono limitatissimi o anche quasi mancanti: quindi non è possibile che l'inoculazione di una minima quantità di sostanza.

Per ovviare a questo inconveniente, sarebbe necessario che anche la durata dell'inoculazione fosse protratta per lungo tempo, realizzando nello stesso tempo le condizioni anzidette perchè uno strato suberoso isolante non rendesse inutile il prolungarsi dell'inoculazione.

Le iniezioni di dosi, anche notevoli, fatte nel midollo dei fusti, potrebbero, a questo riguardo, presentare minor difficoltà; ma i tessuti coi quali la sostanza stimolante viene a contatto, non sono i più adatti a reagire: e in questo caso, del resto, l'azione stimolante più non sarebbe *locale*, ma *diffusa* sopra una estesa porzione dell'organo.

Sino dalla primavera del 1909 ho intrapreso una serie di tentativi per realizzare le condizioni migliori nell'inoculazione di diverse sostanze allo scopo di sperimentarne il potere stimolante sui tessuti vegetali.

Ho adoperato dapprima tubi di vetro, un'estremità dei quali terminava gradatamente in una sottile punta attraversata da un foro capillare. L'altra estremità era chiusa con cotone. I tubi, contenenti le soluzioni da sperimentare, erano sterilizzati a 80° C. (15' per 3 giorni consecutivi), e quindi impiantati obliquamente nella corteccia dei fusti di piante erbacee o di rametti di piante legnose. La superficie esterna dell'organo era previamente lavata con soluzione di sublimato all'1 % e quindi con acqua bollita. Il foro per l'introduzione del tubo era fatto con un ago sterilizzato alla fiamma. Per impedire la penetrazione di microrganismi nella ferita, tutto intorno all'estremità assottigliata del tubo, dopo che questo era già introdotto nel tessuto corticale, veniva fusa della paraffina molle. Con un simile metodo, però, la maggior parte delle inoculazioni presentano sviluppo di batteri o, più frequentemente, di demaziacee saprofitiche, mentre la porzione di

(1) La fillossera della vite, per stimolare i tessuti fogliari alla produzione dell'iperplasia gallare, col rostro fa numerose punture disposte in cerchio (Cfr. Foëx, *Cours complet de viticulture*; Grassi B., *Contributo alla conoscenza delle fillosserine, e, in particolare, della fillossera della vite*: Roma, G. Bertero, 1912, pp. 327 e seg.).

Nelle *nodosità* e *tuberosità* l'ingrossarsi dell'iperplasia è subordinata in parte alla capacità di reazione dei tessuti, ma in parte anche al numero delle punture (Confronta Grassi B., loc. cit.). La necessità di uno stimolo prolungato è dimostrata anche dalle esperienze di Magnus su quelle galle, lo sviluppo delle quali è determinato dall'attività vitale delle larve che esse ospitano. Quando le larve sieno uccise, cessa ogni ulteriore accrescimento e differenziamento dei tessuti gallari. Nei micocceidi o batteriocceidi la continuità dell'azione stimolante risulta evidente dai rapporti simbiotici fra i microrganismi e l'organismo ospite.

tessuto ferito viene isolata dal rimanente con uno strato di cellule suberose. Furono sperimentate soluzioni di asparagina, peptone, galattosio, lecitina, urea, albumose, nucleina. L'unico risultato degno di menzione fu quello ottenuto in un rametto di olivo di 2 anni nella corteccia del quale era stata inoculata una soluzione di tutte le sostanze suddette. Si ebbe l'iperplasia

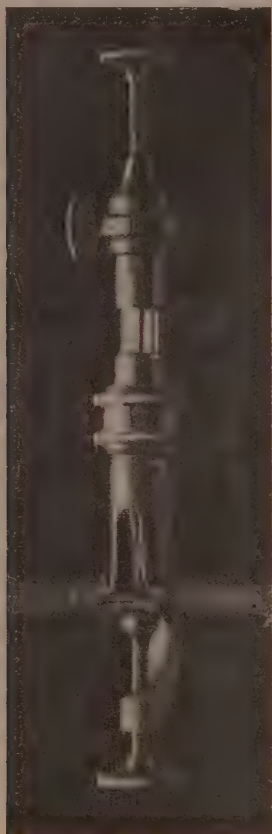


FIG. 1.

non solo dei tessuti corticali, ma anche del legno; e il diametro del rametto aumentò di circa un quarto della sua dimensione normale per un tratto di 10 mm. circa. In corrispondenza del punto d'inoculazione si ebbe invece un arresto di sviluppo. Non venne constatato il differenziarsi di tessuti meristematici secondari. Uno degl'inconvenienti di questo metodo, oltre alla facilità d'infezione della ferita, è costituito dalle relativamente grandi dimensioni che questa deve avere per permettere l'introduzione del tubo capillare. La reazione allo stimolo traumatico viene a sovrapporsi a quella eventualmente provocata dallo stimolo chimico.

Le ferite fatte dal rostro di molti insetti cecidogeni sono così piccole, in confronto anche alle dimensioni delle cellule attraversate, che la reazione a simili ferite è del tutto diversa e infinitamente di minore entità di quella provocata dalle più piccole ferite che artificialmente noi siamo in grado di produrre nei tessuti vegetali.

Nel ripetere, quindi, simili tentativi sulla produzione sperimentale di iperplasie, sono ricorso a tubi iniettori appositamente costruiti, i quali, per quanto è possibile, realizzassero le condizioni migliori per la buona

riuscita dell'esperienza. Il tipo d'apparecchio adoperato è rappresentato dalla fig. 1.

La sua descrizione particolareggiata sarà data in occasione della pubblicazione di altri risultati; qui sarà sufficiente di indicare le sue proprietà essenziali. Un tubo di vetro la cui estremità inferiore viene a poggiare sull'organo in cui deve essere fatta l'inoculazione, contiene il liquido da sperimentare. Il piccolo foro, capillare, con cui termina inferiormente il tubo, è attraversato da un sottilissimo ago di acciaio, di un diametro che, in vicinanza dell'estremità, è di $50\ \mu$. La penetrazione di questo ago nei tessuti

e effettuata per mezzo di una vite micrometrica, per cui è possibile di eseguire una ferita la cui profondità è preventivamente stabilita. In questo modo l'azione eventualmente stimolante del liquido non può essere resa inutile da una ferita che provochi una profonda perturbazione in quei tessuti che, come il cambio, sono più suscettibili di una pronta reazione. Il tubo iniettore, contenente l'ago e il liquido, è perfettamente sterilizzabile col calore; e l'applicazione sull'organo da iniettare è rapidissima. Le probabilità di un'infezione della ferita sono, così, ridotte al minimo, a causa anche della perfetta aderenza dell'estremità del tubo alla superficie dell'organo. Le numerose prove eseguite hanno sempre dimostrato infatti l'assenza assoluta di microorganismi nelle ferite eseguite con l'apparecchio descritto, il quale permette dunque che anche l'azione del liquido in esperimento si prolunghi sufficientemente sui tessuti i quali non reagiscono con la formazione di sughero.

Il dispositivo adoperato permette anche di fare l'iniezione sotto pressione, applicando all'estremità superiore del tubo di vetro un qualsiasi apparecchio adatto allo scopo.

Il tappo di cotone funziona da filtro per l'aria, che d'altra parte può essere sterilizzata nello stesso apparecchio produttore della pressione.

Nel luglio di quest'anno ho eseguito alcune esperienze d'inoculazione su tralci di vite in accrescimento. Mi era noto, per le mie precedenti ricerche sulle iperplasie fillosseriche, che, quando la fillossera radicolare si fissa sopra tralci di vite occasionalmente sotterrati, i tessuti corticali di questi si comportano, di fronte allo stimolo prodotto dalla puntura dell'afide, come i tessuti omologhi delle radici a struttura secondaria ⁽¹⁾.

Si differenzia cioè, in corrispondenza soprattutto dei raggi midollari primari, un tessuto meristemático secondario, che io ho chiamato *zona di accrescimento delle tuberosità*, e che corrisponde completamente al *Gallplastrum* (Beyerinck) o al *parenchyme primordial morbide* di Prillieux.

Era dunque interessante di stabilire se con un'azione chimica, stimolante localmente i tessuti corticali di un tralcio o di una radice, si potesse riprodurre sperimentalmente un differenziamento simile, che rappresenta un fenomeno il quale non è possibile di riportare né alla formazione di un callo da ferita né a tessuti iperidrici. Le sostanze inoculate in ciascuna prova furono le seguenti:

Peptone 1 %, urea 0.5 ‰, lecitina 0.1 %, glicolato sodico 0.2 %, wolfrato sodico 0.1 ‰, albumose di Heyden 1 %.

Solo dove fu inoculato il glicolato sodico si manifestò un rigonfiamento ai due lati del tubo iniettore. È da notare che gl'internodi sottoposti alla esperienza erano della stessa pianta e della stessa età; quindi gli effetti dell'iniezione sono comparabili per ciò che riguarda la capacità di reazione

(1) Cfr. la mia Nota pubblicata in questi Rendiconti, vol. XIX, pag. 584.

dei tessuti. La fig. 2 mostra una sezione trasversa della corteccia nella porzione dell'internodio rimasta immodificata. In questa i tessuti corticali hanno uno spessore che oscilla fra 400 e 420 μ ; il maggiore diametro delle cellule del parenchima sottoepidermico oscilla fra 20 e 75 μ . Alla fine di settembre, quando fu tagliato il tralcio dalla pianta, si era già costituita una robusta peridermide, ben visibile nella microfotografia.

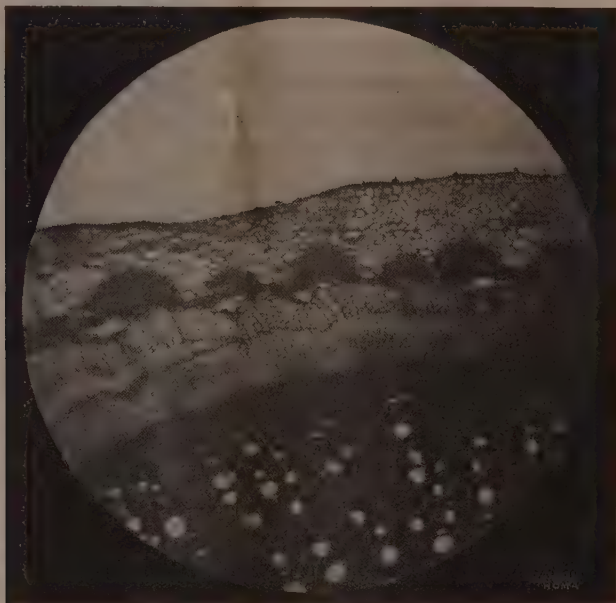


FIG. 2 ($\frac{8.0}{1}$)

Le sezioni eseguite in corrispondenza del rigonfiamento (fig. 3) presentano un maggiore spessore dei tessuti corticali, uno spessore che raggiunge i 920 μ . La peridermide non si è differenziata.

Questo notevole ingrossamento della corteccia è dovuto in parte a una ipertrofia del parenchima e collenchima sottoepidermico, in parte a un processo iperplastico. Il maggiore diametro delle cellule parenchimatiche più grosse misura anche 135 μ , e quello delle più piccole 36 μ . L'iperplasia è diffusa a tutti i tessuti; però essa è specialmente localizzata nelle cellule del parenchima corticale limitanti verso l'esterno le fibre liberiane e, lateralmente, il libro molle. Sono quelle stesse cellule che reagiscono allo stimolo della puntura fillosserica e che ho già ripetutamente descritte nei miei precedenti lavori sulle radici della vite in rapporto alla fillosseronosi (¹).

(¹) Cfr. specialmente le Note pubblicate in questi Rendiconti, vol. XVIII, pag. 491, e vol. XX, pag. 578.

Nel caso di una *tuberosità*, da simili cellule si origina una vera zona meristemale, spesso nettamente localizzata. Esistono però numerose tuberosità nelle quali queste zone di accrescimento profonde mancano, e il processo della loro formazione consiste in un'iperplasia diffusa del parenchima corticale e liberiano.

Nella microfotografia qui riprodotta (fig. 3), lateralmente ai fasci libe-

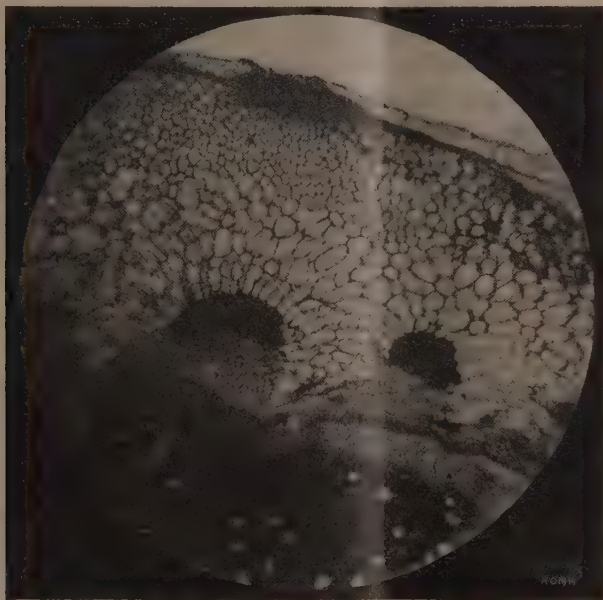


FIG. 3 ($\frac{80}{1}$).

riani si nota come l'inizio di uno strato meristemale; ma un vero e proprio meristema non si è costituito. La ferita prodotta dall'ago del tubo iniettore è di dimensioni così piccole che l'iperplasia ottenuta non può essere attribuita allo stimolo traumatico. Piuttosto essa potrebbe essere stata determinata dalla pressione esercitata dal tubo di vetro sulla corteccia nel punto dell'iniezione. Dato però il dispositivo adottato, che permette l'applicazione elastica del tubo sul ramo, la pressione non poteva essere molto forte; e, d'altra parte, essa si ripeteva per gli altri rami sottoposti all'esperienza, nei quali, non ostante ciò, non si è prodotta nessuna iperplasia. Si deve quindi escludere che questo processo sia stato determinato dalla pressione maggiore. Come reazione a quest'ultima e alla ferita, nel cambio si nota un'attiva formazione di elementi parenchimatici tanto del libro quanto del legno. Non si forma però un vero parenchima legnoso; ma le cellule restano in uno stadio giovanile, con pareti sottili, pectocellulosiche con pochissima lignina. È un

fenomeno simile a quello che si osserva nei rametti delle piante legnose in seguito a necrosi per freddo ⁽¹⁾, per ferite e anche per punture d'insetti. In alcuni gruppi di cellule si nota pure la gelificazione della sostanza intercellulare, gelificazione dovuta probabilmente a un processo enzimatico dopo la morte del protoplasto ⁽²⁾.

*
* *

Siccome è sempre il differenziarsi di un vero meristema ciò che costituisce il carattere specifico di una *tuberosità* propriamente detta, il risultato dell'esperienza descritta dimostra che un'azione stimolante, in tutto equivalente a quella prodotta dalla fillossera, non è stata realizzata.

Il metodo adoperato, però, dimostra come sia possibile di sperimentare la azione stimolante delle diverse sostanze eliminando una notevole quantità di cause di errore, per cui più facilmente riescono valutabili, nell'analisi del risultato finale, le proprietà chimiche stimolanti delle sostanze inoculate e la capacità di reagire dei diversi tessuti. Queste ricerche saranno continuate.

Patologia vegetale. — *Ricerche sull'azione di nitrati isolati sul periodo germinativo dell'Avena sativa.* Prima Nota preventiva del dott. F. PLATE, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Fisiologia vegetale. — *Nuove ricerche sulla diffusione e localizzazione degli ioni nel corpo delle piante. Esperienze con il Cerio.* Nota di C. ACQUA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Queste Note saranno pubblicate in uno dei prossimi fascicoli.

⁽¹⁾ Questo fatto, veramente, non confermerebbe la teoria meccanica che Sorauer ha esposto per spiegare la formazione di parenchima legnoso nei cancri per freddo (cfr. Sorauer P., *Handbuch der Pflanzenkrankheiten*, I, pag. 617).

⁽²⁾ Si tratta pure di un fenomeno comune agli effetti indiretti delle ferite, delle alterazioni per freddo e anche in seguito a punture d'organismi animali parassiti.

Chimica. — *Sulla tendenza degli alogenuri alcalini a combinarsi cogli alogenuri di argento* ⁽¹⁾. Nota II di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una prima Nota ⁽²⁾ apparsa su questi Rendiconti, uno di noi ha ricercato coll'analisi termica, la tendenza dei vari alogenuri del sottogruppo del potassio a combinarsi con quelli di argento, deducendone regolarità, che concordano colle conclusioni già tratte da Abegg e Bodländer ⁽³⁾ a proposito della formazione di composti molecolari.

È noto come i cloruri del primo sottogruppo si differenziano da quelli del secondo, sia per la capacità di dare soluzioni solide sia per la tendenza a dare combinazioni con altri cloruri.

Parecchi dei composti rivelabili coll'analisi termica tra gli alogenuri di argento e quelli del sottogruppo del potassio erano già da molto tempo noti, essendo stati preparati per deposizione da soluzioni acquose dei sali in questione; ma tuttavia non venne mai isolato alcun composto degli stessi sali di argento con quelli di litio e di sodio, benchè la maggiore solubilità dei sali di argento nelle soluzioni concentrate di questi ultimi, parrebbe doversi attribuire alla formazione di composti complessi.

Per i sali di sodio e di argento Retgers ⁽⁴⁾ trovò che da soluzioni miste dei nitrati e dei clorati, si ha deposizione di soluzione solide di due specie; Hissink ⁽⁵⁾ trovò che da miscele fuse di nitrati si ha pure formazione di due specie di cristalli misti; Nacken ⁽⁶⁾ trovò che si ha formazione di soluzioni solide ad alta temperatura pei solfati tanto nelle forme α quanto nelle forme β dei due sali; e, finalmente ricordiamo come uno di noi ed anche Botta ⁽⁷⁾ avesse trovato la formazione di soluzioni solide da miscele fuse dei cloruri.

Per i solfati di litio e di argento Nacken (loc. cit.) trovò che unitamente alla formazione di soluzioni solide si ha pure formazione di un composto, mentre che dalle esperienze di uno di noi sulle miscele dei cloruri degli stessi elementi, risulta che si ha solamente formazione di soluzioni

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 21, 196 (1912).

⁽³⁾ Zeit. f. an. Ch. 20, 412 (1899).

⁽⁴⁾ Zeit. f. ph. Ch., 6, 193 (1890).

⁽⁵⁾ Zeit. f. ph. Ch., 32, 537 (1900).

⁽⁶⁾ N. Jarh. f. Min. G. u. P. Beil., 24, 1 (1907)

⁽⁷⁾ Zent. f. Min. u. Geol., 123 (1911).

solide. Ditte ⁽¹⁾ dimostrò come anche da soluzioni acquose di due nitrati non si abbia la formazione di un composto.

Secondo le deduzioni di Abegg e Bodländer la tendenza a dare combinazioni molecolari tra i sali di uno stesso tipo aumenta coll'aumentare dell'elettropositività dell'elemento che funziona come ione libero e col diminuire dell'elettronegatività dell'anione; era quindi da vedere se per i sali di litio e di sodio coi sali di argento si manifestasse questa regolarità passando dai cloruri agli ioduri.

In questi ultimi tempi W. Truthe ⁽²⁾ ha trovato che da miscele fuse di cianuro sodico e di cianuro di argento si ha, oltre che alla formazione di soluzioni solide, anche la formazione di un composto $\text{AgCN} \cdot \text{NaCN}$.

Noi abbiamo quindi sperimentato i sistemi $\text{Li Br} - \text{Ag Br}$; $\text{Na Br} - \text{Ag Br}$; $\text{Li I} - \text{Ag I}$; $\text{Na I} - \text{Ag I}$.

Dei punti di fusioni dei due sali di argento venne già detto in Note precedenti. Dalle nostre esperienze il punto di fusione del bromuro sodico giace a 747° e quello dell'ioduro a 664° in accordo colle temperature date da Amadori ⁽³⁾. Il punto di fusione del bromuro di litio giace a 566° .

Riguardo al punto di fusione dell'ioduro di litio occorre osservare che il ioduro usato venne preparato per essiccazione in capsula di platino dell'ioduro proveniente da Kahlbaum; durante questa operazione l'ioduro perde una piccola quantità di iodio, e quindi il punto di fusione dato deve riferirsi ad un ioduro contenente una piccola quantità di ossido.

1°) *Il sistema* $\text{Li Br} - \text{Ag Br}$.

Per fusione delle miscele dei due sali si ha formazione di soluzioni solide di una sola specie, le temperature di cristallizzazione delle quali sono intermedie a quelle dei componenti.

Dalle curve di raffreddamento si poté cogliere con sicurezza tanto l'inizio quanto la fine di cristallizzazione per le miscele più ricche in bromuro di litio. Per le miscele più ricche in bromuro di argento si nota sicuramente solo l'inizio di cristallizzazione.

Fino a 300° non si nota alcun altro sviluppo di calore dovuto ad una possibile distruzione dei cristalli misti. (Tabella I, figura 1).

⁽¹⁾ Comptes rendus, 101, 878 (1885).

⁽²⁾ Zeit. f. an. Ch., 76, 129 (1912).

⁽³⁾ Questi Rendiconti 21, 1° sem., 467 (1912).

TABELLA I.

Mol. % di Ag Br	Inizio di cristallizzazione	Fine di cristallizzazione
0.00	556°	—
10.00	535	522°
20.00	515	485
30.00	484	464
40.00	470	450
50.00	460	435
60.00	448	435
70.00	443	—
44.00	432	—
90.00	427	—
100.00	419	—

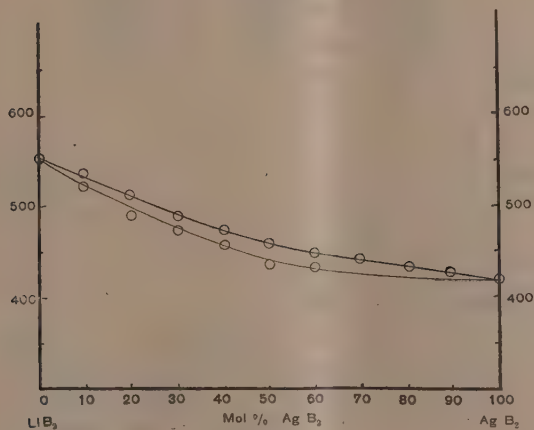


FIG. 1 (1).

2°) Il sistema NaBr-AgBr.

Dalle miscele fuse dei componenti si origina una serie continua di soluzioni solide che hanno un intervallo di cristallizzazione intermedio alle temperature di solidificazione dei componenti.

La temperatura di fine di cristallizzazione delle miscele sino a 50 mol. % di AgBr coincide colla temperatura di solidificazione del bromuro di argento stesso, e verosimilmente le miscele da 50 a 100 mol. % di AgBr alla fine

(1) Nell'esecuzione dei clichés venne erroneamente scritto B_2 anziché Br.

della cristallizzazione depositano questo sale quasi allo stato di purezza (Tabella I, figura 2).

TABELLA II.

Mol. % di Ag Br	Inizio di cristallizzazione	Fine di cristallizzazione
0.00	748°	—
10.00	720	—
20.00	672	—
30.00	630	—
40.00	600	—
50.00	560	430°
60.00	515	430
70.00	490	425
80.00	440	425
90.00	420	410
100.00	419	—

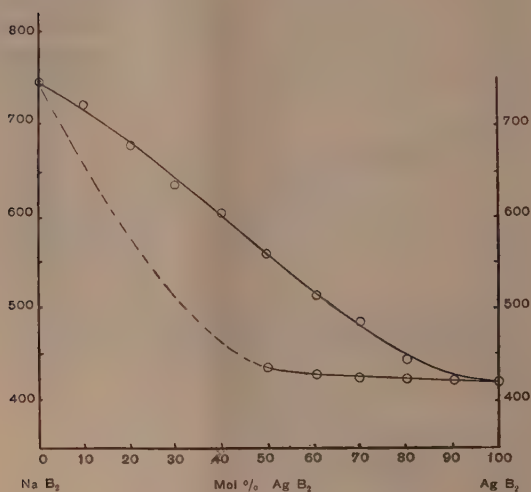


FIG. 2.

3°) Il sistema LiI-AgI.

Dal punto di solidificazione dell'ioduro di litio la curva di cristallizzazione primaria discende sino a un punto di minimo a circa 20 mol. % di AgI per risalire poi direttamente sino al punto di solidificazione dello joduro di argento puro.

Le temperature del punto di trasformazione dell'ioduro di argento per aggiunta dell'ioduro di litio vanno man mano innalzandosi e si notano nelle curve di raffreddamento solamente deboli rallentamenti sino a raggiungere la curva di solidificazione.

Nel diagramma a fig. 3 sono dati solamente gli inizi di solidificazione e di trasformazione, i soli rivelabili con certezza.

TABELLA III.

Mol. % di Ag I	Inizio di cristallizzazione	Temperature di trasformazione di Ag I
0.00	450°	—
10.00	432	—
20.00	422	—
36.00	438	400°
40.00	467	380
50.00	480	360
60.00	498	—
70.00	510	280
80.00	530	—
90.00	539	198
100.00	546	145

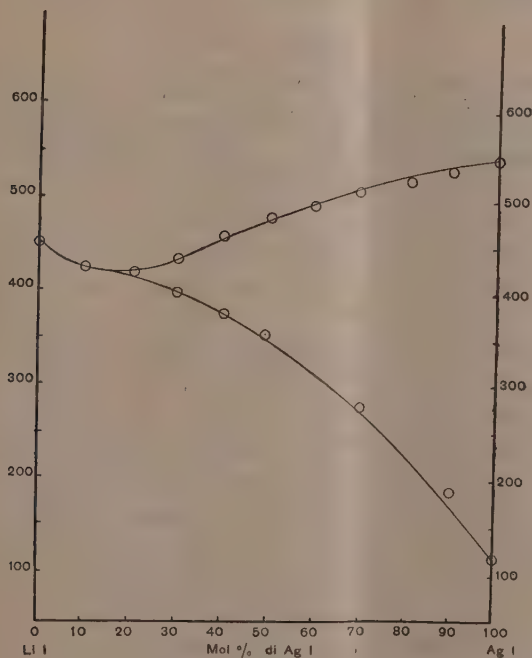


FIG. 3.

Certamente questo caso è da ricondurre ad uno del tipo quinto di trasformazione dei cristalli misti descritti da Roozeboom (¹): deve cioè esistere una lacuna di miscibilità nei cristalli misti stabili ad alta temperatura; questa deve giacere nelle vicinanze del minimo trovato nella nostra curva, ma dai dati termici ottenuti non si può dire con sicurezza se questo caso sia esattamente da ricondursi al sottotipo costruito a fig. 16 nel lavoro stesso di Roozeboom oppure una variante di quello a fig. 14, trovata da noi nel sistema cloruro di cesio - cloruro talloso (²).

Va da sè che nella curva di cristallizzazione il minimo è apparente, se si è in presenza del primo dei due casi, è reale soltanto se si è in presenza del secondo.

Ad ogni modo si deve concludere che i due sali danno soluzioni solide in rapporti larghissimi.

4°) Il sistema NaI-AgI.

I due sali sono insolubili allo stato solido, la miscela eutettica giace a 394° a 60 circa mol. % di AgI,

Il punto di trasformazione dell'ioduro di argento nelle varie miscele giace praticamente alla stessa temperatura del sale puro, il quale fatto conforta la conclusione che i due sali siano insolubili allo stato solido.

TABELLA IV.

Mol. % di Ag I	Temperature di cristallizzaz. primaria	Temperature di cristallizzaz. eutettica	Temperature di trasformaz. di Ag I	Durate della cristallizzaz. eutettica in secondi	Durate di trasformaz. di Ag I in secondi
0.00	662°	—	—	—	—
5.00	650	—	—	—	—
10.00	640	380°	—	10'	?
20.00	595	393	146°	20	90
30.00	560	390	140	60	100
40.00	510	390	146	70	100
50.00	475	3 4	146	110	140
60.00	?	394	146	120	120
70.00	402	392	146	90	130
80.00	430	390	146	50	150
90.00	490	393	146	10	160
95.00	530	—	146	?	200
100.00	546	—	145	—	250

(¹) Questi Rendiconti, 21, 1° semestre.

(²) Zeit. f. ph. 30, 426, figg. 14-16.

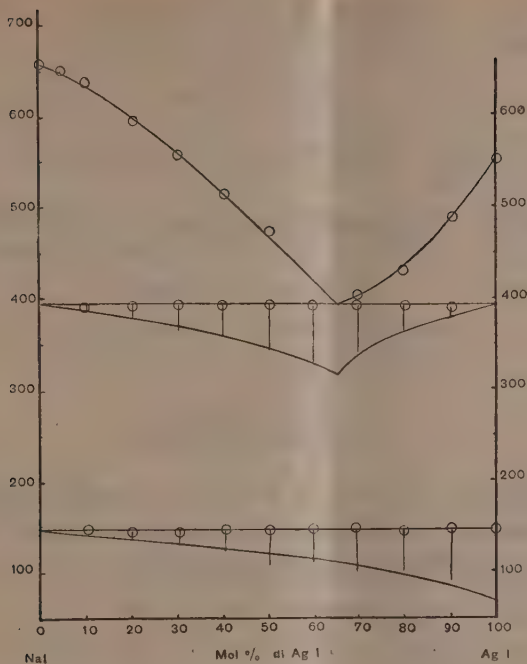


FIG. 4.

Dai sistemi sperimentati risulta che mentre il bromuro e il joduro di litio e il bromuro sodico danno coi rispettivi sali di argento cristalli misti di varî tipi, l'ioduro sodico dà con l'ioduro di argento un semplice eutettico.

Il non formarsi di combinazioni in confronto alla formazione di composti dei sali degli elementi del sottogruppo del potassio con i sali di argento, deve per primo essere ricercata nella minore elettropositività del litio e del sodio.

Come già facemmo notare Truthe trovò la formazione di un composto tra cianuro sodico e cianuro di argento; pare quindi che per ottenere la formazione di composti con i sali degli elementi monovalenti considerati, occorra diminuire la elettro negatività dell'anione al disotto dell'iodio; e che quindi, almeno per i sali di sodio, occorra discendere dagli ioduri ai cianuri.

Riassumendo poi questi risultati con quelli ottenuti in Note precedenti si giunge alla regolarità, che mentre già nei cloruri, il cesio dà col corrispondente sale di argento un composto, per il rubidio occorre passare ai bromuri, per il potassio ai joduri, e finalmente per il sodio ai cianuri: e ciò concorda colle conclusioni di Abegg e Bodländer. Dal quadro seguente, dove l'indicazione X-X indica cristalli misti in ogni rapporto, XX, in rap-

porti limitati; e V formazione di semplice eutettico, risulta chiaramente questa regolarità.

	Cloruri	Bromuri	Ioduri	Cianuri
Li	X X	X — X	X X	?
Na	X — X	X — X	V	X composto X
K	V	V	composto	composto
Rb	V	composto	composto	?
Cs	composto	composto	composto	?

CORRISPONDENZA

Al telegramma col quale il Presidente BLASERNA inviava gli auguri dell'Accademia a S. M. la REGINA MADRE, in occasione del Suo Genetliaco, S. M. faceva rispondere col telegramma seguente:

Prof. BLASERNA Senatore del Regno — Roma.

S. M. la REGINA MADRE la ringrazia di cuore degli auguri gentili graditissimi espressile ricorrenza di ieri.

La dama d'onore Marchesa di VILLAMARINA.

E. M.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 dicembre 1913.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — Distribuzione delle protuberanze sulla superficie del sole. Nota del Socio A. RICCÒ.

La distribuzione delle protuberanze sul sole risulta dalle osservazioni più complicata di quella delle macchie, perchè le protuberanze appaiono a tutte le latitudini eliografiche e sono disposte in file per lo più irregolari; inoltre perchè nell'ordinaria osservazione spettroscopica le protuberanze si vedono soltanto quando passano per gli orli del disco solare, cosicchè parecchie protuberanze possono sfuggire all'osservazione, e le protuberanze lungamente persistenti si rivedono soltanto dopo una semirotaazione solare.

Pertanto non è da attendersi risultati regolari e precisi dai tre cicli delle nostre osservazioni. Però qualche conclusione sicura può dedursi dai fatti che si ripetono costantemente nei detti tre periodi che comprendono più di 33 anni di osservazioni abbastanza omogenee ⁽¹⁾.

Distribuzione in zone di 10°. — Nella tabella I è data la distribuzione delle protuberanze in zone di 10° di latitudine eliografica, cioè la loro frequenza media diurna, moltiplicata per cento, in ciascuno dei 33 anni, nelle predette zone; sono stampati in grassetto i massimi di ogni anno;

⁽¹⁾ Riccò, *Statistica delle protuberanze del sole*. Rendiconti della R. Acc. d. Lincei, vol. XXII, serie 5^a, pag. 299.

nella tabella sono indicati con *Max.* gli anni di massima frequenza undecennale, e con *Min.* gli anni di minima.

A prima giunta sembra che i detti massimi annuali siano distribuiti irregolarmente; ma poi si riconosce che essi sono disposti approssimativamente secondo certe linee, che, per aiutare l'occhio, si possono tracciare sulla tabella in modo da avvicinarsi per quanto è possibile ai massimi stessi, con un andamento abbastanza continuo e regolare. Risultano delle linee serpeggianti, ma che presso a poco si ripetono nei tre cicli, e che si ripetono anche simmetricamente nei due emisferi solari, il che assicura ad esse un significato reale.

Sommando le frequenze delle zone corrispondenti nei due emisferi, si hanno i numeri e le linee segnate nella tabella II, ove si vede che parte delle irregolarità sono scomparse, ed appare più nettamente l'andamento del fenomeno; ed è anche confermato che esso si verifica simmetricamente nei due emisferi.

Risultati. — In conclusione si ha in entrambi gli emisferi:

a) Una zona di massima frequenza che oscilla fra 20° e 40° , cioè nella zona delle macchie, quasi costantemente in tutto il ciclo, e che manca ordinariamente all'epoca del minimo undecennale.

b) Un'altra regione di massima frequenza che comincia a manifestarsi dopo l'epoca del massimo undecennale, e prima del minimo, fra le latitudini 40° e 60° : vi permane fin circa all'epoca del minimo, poi sale verso le regioni polari, ove arriva circa all'epoca del massimo undecennale.

Da ciò segue il fatto noto, che ordinariamente intorno all'epoca del massimo undecennale si hanno due zone di massima frequenza delle protuberanze, ed all'epoca del minimo undecennale se ne ha una sola tra 40° e 50° .

Studi precedenti. — Nel 1891 io ⁽¹⁾ feci un primo tentativo per stabilire la distribuzione delle protuberanze sulla sfera solare; ma disponendo di mie osservazioni omogenee soltanto per un ciclo, non potevo ottenere risultati sicuri e completi: e così non trovai la distinzione delle due regioni di massimi delle protuberanze, cioè quella nella zona delle macchie e l'altra alle latitudini più alte.

Nel 1903 N. e W. Lockyer ⁽²⁾ hanno pure studiato la distribuzione delle protuberanze, ma valendosi di osservazioni di diversa origine, cosicchè apparisce la inevitabile incertezza dei risultati. Tuttavia i loro risultati ed i loro schemi di distribuzione hanno una certa analogia con quelli da me dati nel 1891, ed ancora più con quelli che ho dati ora. Questa analogia è specialmente notevole nel periodo 1870-1880, ricavato da osservazioni di Tacchini;

⁽¹⁾ Comptes Rendus, 3 agosto 1891, tom. 113, pag. 255.

⁽²⁾ Memorie della Soc. d. spetttr. ital., vol. XXXII (1903), pag. 149.

tale risultato relativo al ciclo precedente il nostro primo ciclo è importante, poichè permette di estendere pure ad esso le nostre conclusioni, confermandole.

Confronto colle macchie. — Si noterà la grande differenza dell'andamento dei due fenomeni: il movimento in latitudine delle macchie, secondo la legge di Spörer, è limitato entro una trentina di gradi e da un minimo undecennale all'altro ha luogo dalle maggiori alle minori latitudini. Invece le protuberanze della zona delle macchie hanno il loro massimo a latitudine pressochè costante, oscillante fra 20° e 40°, cioè nella metà della zona delle macchie che ha più alta latitudine; le protuberanze idrogeniche di alta latitudine, per un tratto, precedente il minimo di frequenza, restano a latitudine pressochè costante, superiore al limite della zona delle macchie, e poi hanno i massimi di frequenza a latitudini sempre più alte, fino alle regioni polari del sole.

Protuberanze eruttive e protuberanze quiescenti. — È da notare pure il fatto dell'andamento totalmente diverso delle protuberanze della zona delle macchie in confronto a quello delle protuberanze di alta latitudine. A questa differenza si aggiunge che, come si sa, le protuberanze della zona delle macchie generalmente sono prodotte da eruzioni più violente, le quali spesso trascinano vari vapori metallici; mentre le protuberanze di più alta latitudine sono generalmente più tranquille e non contengono che pochi vapori metallici. Talchè pare si debba concludere che per la sede, per il movimento, per la costituzione, le protuberanze della zona delle macchie si distinguono nettamente da quelle di latitudine più alta.

Però, se per ogni anno nella tabella II si fa la somma delle frequenze delle protuberanze dalla latitudine 0° a 40° e da 40° a 90°, si trova che gli anni di massima e quelli di minima frequenza sono prossimamente gli stessi nelle due zone e come sono per tutta la superficie solare; infatti si ha:

1880 a 1890:	0° a 40°:	117	332	385	500	569	615	443	329	188	99	90
" " "	: 40° a 90°:	112	242	217	214	242	211	143	171	103	92	140
" " "	: 0° a 90°:	229	574	602	714	811	826	586	500	291	191	230
1891 a 1901:	0° a 40°:	297	364	294	294	263	292	288	232	114	46	25
" " "	: 40° a 90°:	295	267	217	180	83	117	172	114	97	82	63
" " "	: 0° a 90°:	592	631	511	474	346	409	460	346	211	128	188
1902 a 1912:	0° a 40°:	16	53	178	230	196	302	234	256	164	98	55?
" " "	: 40° a 90°:	31	65	113	72	67	125	78	109	93	65?	71?
" " "	: 0° a 90°:	47	118	291	302	263	427	312	365	257	163	126?

Dunque le due dette regioni solari, non ostante le loro diversità, seguono lo stesso ciclo undecennale dell'attività del sole.

Distribuzione nei due emisferi. — Anche la distribuzione complessiva delle protuberanze nelle due metà della sfera solare, boreale ed australe, è

variabile irregolarmente, avendosi che il rapporto del numero delle protuberanze osservate nell'un emisfero al numero dell'altro emisfero per un certo numero di anni è maggiore dell'unità: in un altro gruppo di anni, generalmente diseguale, è minore, come si vede nella tabella III. Però la media degli undici anni di ciascun ciclo dà, per il detto rapporto dell'emisfero boreale all'australe, costantemente 0.9: vi è stata dunque in questi 33 anni una generale prevalenza delle protuberanze australi sulle boreali. Invece nel ciclo precedente, secondo il Respighi, si ebbe quasi costantemente prevalenza del numero delle protuberanze boreali sulle australi, e la media del rapporto negli undici anni 1870-80 è stata 1.1.

Latitudini medie. -- Stante la complicata distribuzione delle protuberanze sulla sfera solare, è da aspettarsi che le loro latitudini medie abbiano un andamento poco regolare, e non abbiano un significato importante: e così è veramente; e perciò noi qui le diamo soltanto in gradi interi; i valori oscillano da 26° a 52°; però si osserverà che in generale le latitudini medie annuali sono più alte nelle epoche di minima attività solare, e sono più basse circa nelle epoche di massima, o forse meglio, alquanto dopo di essa; ciò si vede meglio nelle latitudini medie dei due emisferi presi insieme, cosicché alcune irregolarità vengono attutite. In questo risultato vi è una qualche analogia col noto andamento delle latitudini medie delle macchie nel ciclo undecennale; anzi, in certi periodi vi è un vero parallelismo fra i due fenomeni, come io feci notare ⁽¹⁾ aver avuto luogo dal 1880 al 1895.

Le latitudini medie delle protuberanze boreali ed australi di ciascun ciclo differiscono poco tra loro e dalla media generale per entrambi gli emisferi, che è 34° 1/2.

La latitudine media di tutte le protuberanze sulla sfera solare nei vari anni oscilla fra +3° e -7°: generalmente prevalgono i valori piccoli e negativi intorno all'epoca del minimo undecennale; i valori positivi e più grandi prevalgono presso il massimo.

Le medie della latitudine di tutte le protuberanze sulla sfera, tenuto conto del segno, in ciascun periodo undecennale sono tutte e tre positive, ma sono assai vicine a zero.

Dunque, mentre il numero delle protuberanze boreali nei tre ultimi periodi undecennali è stato inferiore al numero australe, pure hanno prevalso alquanto le latitudini medie boreali: ciò significa che le protuberanze boreali hanno generalmente avuto latitudini più alte.

RIASSUNTO.

1) In entrambi gli emisferi solari si ha una zona di frequenza massima delle protuberanze fra 20° e 40° di latitudine eliografica, persistente

(1) Memorie d. Soc. spett., vol. XX, 1891, pag. 135; Astr. Nachr., 3191, pag. 383.

in tutto il ciclo undecennale, eccetto presso l'epoca di minima attività solare, in cui manca.

2) Si ha un'altra regione di massima frequenza delle protuberanze che comincia a manifestarsi dopo l'epoca del massimo undecennale, fra 40° e 60° , vi persiste fino circa all'epoca del minimo undecennale, poi si trasporta in latitudini più alte, fino nelle regioni polari del sole all'epoca del massimo.

3) Poscia nell'epoca di minore attività si ha una sola zona (la più bassa) di frequenza delle protuberanze; nell'epoca di maggiore attività se ne hanno due.

4) Nella prima zona si formano le protuberanze eruttive, metalliche; nelle altre regioni si formano esclusivamente protuberanze quiescenti, idrogeniche.

5) La distribuzione ed il movimento in latitudine dei massimi durante il ciclo undecennale nelle protuberanze sono affatto diversi da quelli delle macchie solari.

6) In ciascuno dei tre cicli delle osservazioni siciliane le protuberanze boreali sono state, in generale, meno frequenti delle australi. Nel ciclo precedente prevalse invece la frequenza delle boreali su quella delle australi.

7) Le latitudini eliografiche medie delle protuberanze sono più alte presso le epoche di minima attività, e più basse dopo quelle di massima.

8) Le latitudini medie delle protuberanze, tanto boreali quanto australi, di ciascun ciclo differiscono poco dall'uno all'altro e dalla loro media, $34^{\circ} \frac{1}{2}$.

9) La latitudine media annuale di tutte le protuberanze insieme, boreali ed australi, ha oscillato fra $+3^{\circ}$ e -7° ; generalmente presso l'epoca di minima attività prevalgono i valori negativi: i positivi presso l'epoca di massima attività.

10) Le latitudini medie di tutte le protuberanze, cioè per i due emisferi insieme, nei tre cicli sono tutte e tre positive, ed inferiori a 1° .

TABELLA I.
Distribuzione delle protuberanze solari in latitudine.

LATITUDINI ELIOGRAFICHE	Max.										Min.										Max.													
	1880	1881	1882	1883	1884	1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	
80° a 90°	2	0	6	3	0	1	0	1	2	2	1	0	1	1	6	0	0	0	0	0	0	0	1	6	23	22	9	13	26	17	38	19	3	9
70 a 80	0	4	42	1	6	1	2	1	1	1	2	1	9	7	4	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	3	7	1	0	1	0	0	
60 a 70	3	50	23	11	20	12	4	3	1	1	1	9	72	8	10	0	0	0	2	5	0	0	1	1	19	20	3	4	3	4	5	1	1	
50 a 60	35	33	14	50	62	73	28	22	5	9	13	103	28	21	5	12	26	64	24	12	23	16	6	23	22	9	13	26	17	38	19	3	9	
40 a 50	18	28	29	49	48	53	58	34	11	17	26	56	31	27	23	42	45	41	30	22	10	8	3	11	22	15	16	21	11	24	11	8	11	
30 a 40	29	46	47	86	31	64	51	48	15	8	20	49	44	46	28	42	64	32	30	11	4	1	9	13	38	43	30	39	21	24	16	7	6	
20 a 30	27	58	48	75	65	66	73	53	10	7	11	65	51	37	45	41	42	48	29	9	5	7	2	11	33	45	40	41	29	41	32	9	2	
10 a 20	9	43	59	61	66	73	54	42	11	5	8	35	37	34	37	32	24	36	19	9	5	2	1	5	14	25	28	35	34	25	20	6	2	
0 a 10	3	26	51	42	49	67	57	28	18	9	4	20	27	34	32	29	17	30	20	7	1	2	0	0	0	9	17	23	31	26	26	16	3	4
0° a 10°	8	22	29	51	74	73	57	28	26	10	2	15	33	32	30	30	25	37	19	10	6	3	0	0	13	23	16	33	27	23	18	11	5	
10 a 20	3	36	45	55	73	76	49	43	33	14	6	30	38	37	38	26	32	34	31	20	9	5	2	4	18	23	18	49	38	35	23	14	11	
20 a 30	16	50	59	74	99	114	46	51	43	20	16	42	60	37	43	32	40	47	35	23	6	3	2	9	22	28	25	46	51	38	20	15	14	
30 a 40	22	51	47	56	62	82	56	36	32	26	23	41	74	37	41	31	48	24	29	25	10	2	0	11	31	26	16	28	34	44	19	3	11	
40 a 50	13	45	44	43	55	45	37	69	43	44	48	56	45	30	15	24	29	25	44	44	32	13	3	11	17	12	12	42	20	29	25	37	25	
50 a 60	34	34	22	27	20	21	11	36	37	16	46	61	55	40	3	5	16	35	9	19	17	25	15	15	23	5	11	14	20	7	32	13	20	
60 a 70	6	45	20	19	10	1	2	3	2	1	2	9	25	80	29	0	1	5	1	0	0	0	0	2	2	9	5	0	4	5	4	0	1	2
70 a 80	1	3	14	9	12	3	1	1	1	1	1	0	1	3	57	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	2	2	4	2	1	0	0	2	
80 a 90	0	0	3	2	9	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	

B o r e a l i

A n t a r t i c a l i

TABELLA III.

ANNO	RAPPORTO	LATITUDINI ELIOGRAFICHE MEDIE DELLE PROTUBERANZE				
	B : A	Boreali	Australi	$\frac{1}{2} (B + A)$	$\frac{1}{2} (B - A)$	
1880	1.3	40°	42°	41°	- 1° 0	Massimo
1881	1.0	37	38	37	- 0.5	
1882	1.1	36	34	35	+ 1.0	
1883	1.1	32	31	32	+ 0.5	
1884	0.8	35	29	31	+ 3.0	
1885	1.0	31	26	29	+ 2.5	
1886	1.3	29	26	27	+ 1.5	
1887	0.9	30	33	32	+ 1.5	
1888	0.3	28	32	31	- 2.0	Minimo
1889	0.4	36	36	36	0	
1890	0.6	39	43	41	- 2.0	
MEDIE	0.89	33° 9	33° 6	33° 8	+ 0° 1	
1891	1.3	38	38	38	0.0	Massimo
1892	0.9	40	36	38	+ 2.0	
1893	0.7	32	40	36	- 4.0	
1894	0.7	30	44	37	- 7.0	
1895	1.4	30	26	28	+ 2.0	
1896	1.1	33	29	31	+ 2.0	
1897	1.2	34	30	32	+ 2.0	
1898	0.9	33	29	31	+ 2.0	
1899	0.5	36	35	35	+ 0.5	
1900	0.6	44	39	41	+ 2.5	
1901	0.6	41	43	42	- 1.0	
MEDIE	0.90	35° 5	35° 4	35° 4	+ 0° 1	
1902	1.0	45	52	49	- 3.5	Minimo
1903	1.2	42	43	42	- 0.5	
1904	1.2	38	35	37	+ 1.3	
1905	1.4	33	28	31	+ 2.5	Massimo
1906	1.5	31	30	30	+ 0.5	
1907	0.9	30	29	29	+ 0.5	
1908	0.7	26	29	28	- 1.5	
1909	1.0	32	28	30	+ 2.0	
1910	0.3	30	28	29	+ 1.0	
1911	0.3	32	34	33	- 1.0	
1912	0.4	39	37	38	+ 1.0	
MEDIE	0.90	34° 4	34° 0	34° 1	+ 0° 15	

Chimica. — *Dinitroderivati delle benzine metadialogenate.*
Nota del Socio G. KOERNER e del dott. CONTARDI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Sopra le azioni le quali si esercitano fra corpi che si muovono o si deformano entro una massa liquida.*
Nota del Corrisp. E. ALMANZI.

1. È noto che due sfere immerse in una massa liquida sufficientemente estesa in tutte le direzioni, aventi i loro centri in due punti fissi dello spazio, e raggi periodicamente variabili intorno ad un valor medio, al quale si conservino sempre vicinissimi, esercitano una su l'altra un'azione attrattiva o repulsiva, secondochè le loro pulsazioni hanno la medesima fase, o fase opposta.

Parimente, se, restando costanti i raggi delle sfere, i centri si spostano sopra una retta, oscillando intorno a due punti fissi, le due sfere si attraggono o si respingono a seconda che i loro centri hanno, in ogni istante, velocità rivolte in senso contrario, o nello stesso senso.

La trattazione analitica dei problemi di questo tipo, pur supponendo, come io supporrò, irrotazionale il movimento del liquido, e trascurabili le forze di massa, incontra difficoltà le quali, fatta eccezione per un numero limitatissimo di casi (tra cui quelli accennati), sono da ritenersi insormontabili.

Se però ci si contenta di determinare i caratteri generali del fenomeno, di stabilire, per esempio, se fra due corpi, in date condizioni di movimento, si esercitano azioni attrattive o repulsive, rinunciando alla loro valutazione quantitativa, si arriva con facilità, in tutti quei casi che più interessano, allo scopo prefisso.

È appunto la trattazione del problema così ridotto quella che io qui mi propongo (¹).

2. Dimostrerò da prima una formula di cui dovrò far uso.

Denoti $\varphi(x, y, z, t)$ una funzione finita e continua, insieme alle sue derivate prime, delle coordinate x, y, z , relative ad una terna di assi ortogonali, e del tempo t , definita in una regione S dello spazio, fissa o variabile.

(¹) Sul problema delle sfere pulsanti o oscillanti, ved. W. Voigt, *Beiträge zur Hydrodynamik*, Gött. Nachr., a. 1891.

Sia poi σ una superficie chiusa contenuta in S , superficie che potrà comunque muoversi o deformarsi col tempo. In un punto qualunque di σ diremo n la normale *esterna*, α il coseno dell'angolo che n forma coll'asse delle x .

Poniamo

$$\Phi = \int_{\sigma} \varphi \alpha d\sigma.$$

La formula che vogliamo dimostrare ci darà un'espressione della derivata di Φ rispetto al tempo.

Intendendo che σ si riferisca al tempo t , diciamo σ' la superficie al tempo t' , α' il coseno dell'angolo che la sua normale esterna n' forma col-

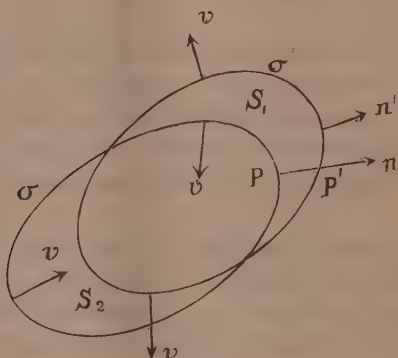


FIG. 1.

l'asse delle x . Denoteremo con φ' il potenziale, con Φ' la quantità Φ , al tempo t' . Sarà:

$$\Phi' - \Phi = \int_{\sigma'} \varphi' \alpha' d\sigma' - \int_{\sigma} \varphi \alpha d\sigma.$$

Aggiungiamo e togliamo la quantità $\int_{\sigma} \varphi' \alpha d\sigma$, denotando con φ' , anche nei punti di σ , il potenziale al tempo t' . Posto

$$\eta = \int_{\sigma} (\varphi' - \varphi) \alpha d\sigma, \quad \zeta = - \int_{\sigma} \varphi' \alpha d\sigma + \int_{\sigma'} \varphi' \alpha' d\sigma',$$

avremo:

$$(1) \quad \Phi' - \Phi = \eta + \zeta.$$

Possiamo trasformare l'espressione di ζ . Perciò diciamo v , nei punti di σ la normale *interna*, nei punti di σ' la normale *esterna*. Sarà:

$$\alpha = -\cos(v, x) \quad , \quad \alpha' = \cos(v', x);$$

quindi:

$$\zeta = \int_{\sigma} \varphi' \cos(v, x) d\sigma + \int_{\sigma'} \varphi'' \cos(v, x) d\sigma'.$$

Diciamo poi S_1 quella parte dello spazio racchiuso da σ' che è fuori di σ , S_2 quella parte dello spazio racchiuso da σ che è fuori di σ' ; ed osserviamo che in tutti i punti della superficie che limita S_1 , v rappresenta la normale *esterna*, rispetto ad S_1 ; in tutti i punti della superficie di S_2 la normale *interna* rispetto ad S_2 . Potremo allora, applicando il lemma di Green, trasformare il secondo membro della equazione precedente nella differenza di due integrali estesi ad S_1 ed S_2 . E avremo

$$(2) \quad \zeta = \int_{S_1} \frac{\partial \varphi'}{\partial x} dS_1 - \int_{S_2} \frac{\partial \varphi'}{\partial x} dS_2.$$

Supponiamo, ora, che l'intervallo di tempo $t' - t$ diventi infinitesimo.

La differenza $\Phi' - \Phi$ si ridurrà a $d\Phi$.

Inoltre, poichè φ e φ' , nella espressione di η , si riferiscono ai tempi t, t' , e ad uno stesso punto di σ , sarà $\varphi' = \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial t} dt$; quindi:

$$\eta = dt \int_{\sigma} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \alpha d\sigma.$$

Quanto a ζ , osserviamo che se P' è il punto in cui la normale n , relativa ad un punto P di σ , incontra σ' , come elementi dS_1 e dS_2 potremo assumere i cilindretti $PP'd\sigma$. Ma detta N la componente, secondo la normale esterna n , della velocità del punto P di σ , sarà $PP' = Ndt$, o $PP' = -Ndt$, secondochè N è positiva o negativa, vale a dire secondochè il punto P' è esterno o interno rispetto a σ . Dovremo dunque porre, nella formula (2), $dS_1 = Ndt d\sigma$, $dS_2 = -Ndt d\sigma$. E, per conseguenza, sarà:

$$\zeta = dt \int_{\sigma} \frac{\partial \varphi'}{\partial x} N d\sigma;$$

od anche, se si pone $\frac{\partial \varphi'}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \varepsilon$, e si trascura la quantità $dt \int_{\sigma} \varepsilon N d\sigma$, infinitesima d'ordine superiore rispetto a dt :

$$\zeta = dt \int_{\sigma} \frac{\partial \varphi}{\partial x} N d\sigma.$$

Sostituendo nella equazione (1), e dividendo tutto per dt , avremo:

$$(3) \quad \frac{d\Phi}{dt} = \int_{\sigma} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \alpha d\sigma + \int_{\sigma} \frac{\partial \varphi}{\partial x} N d\sigma.$$

È questa la formula che volevamo stabilire.

Notiamo che se la regione S è limitata, in tutto o in parte, dalla stessa superficie σ (e al tempo t' da σ'), la funzione φ' non sarà definita, come richiede la dimostrazione, in ambedue gli spazi S_1 ed S_2 . Ma la formula (3) varrà per una superficie chiusa contenuta in S , e tanto vicina a σ quanto si voglia; quindi, al limite, anche per σ .

3. Sia ora C un corpo che potrà comunque muoversi e deformarsi col tempo; σ la sua superficie.

Il corpo C si supponrà immerso in una massa liquida, limitata, oltrechè da σ , da una superficie Σ , la quale potrà risultare di più superficie, fisse o mobili, rigide o deformabili, ed anche coincidere, in tutto o in parte, colla sfera all'infinito.

Noi prenderemo ad esaminare la componente X , secondo l'asse delle x , della forza F esercitata su C . Detti, in un punto qualunque P di σ , p la pressione, n la normale esterna, α, β, γ i suoi coseni di direzione, sarà:

$$X = - \int_{\sigma} p \alpha d\sigma.$$

Se φ è il potenziale di velocità, V la grandezza della velocità di una particella liquida, si ha, supponendo incompressibile il liquido, e la sua densità uguale ad 1:

$$p = - \frac{V^2}{2} - \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \text{cost};$$

quindi, osservando che $\int_{\sigma} \alpha d\sigma = 0$,

$$X = \int_{\sigma} \frac{V^2}{2} \alpha d\sigma + \int_{\sigma} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \alpha d\sigma.$$

Al secondo integrale sostituiamo la sua espressione dedotta dalla formula (3), ossia

$$- \int_{\sigma} \frac{\partial \varphi}{\partial x} N d\sigma + \frac{d\Phi}{dt},$$

e raccogliamo in un solo i due integrali estesi a σ . Avremo:

$$X = \int_{\sigma} \left(\frac{V^2}{2} \alpha - \frac{\partial \varphi}{\partial x} N \right) d\sigma + \frac{d\Phi}{dt};$$

ovvero, posto $u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}$, e inoltre

$$(4) \quad H = Nu - \frac{V^2}{2} \alpha;$$

$$(5) \quad X = - \int_{\sigma} H d\sigma + \frac{d\Phi}{dt}.$$

È da notare che in un punto P di σ N, rappresentando la componente, secondo la normale esterna, della velocità di P, rappresenterà pure la componente, secondo la stessa normale, della velocità della particella liquida attigua a P; onde si avrà:

$$(6) \quad N = \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \alpha + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \beta + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \gamma.$$

L'integrale esteso a σ si può ulteriormente trasformare. Sia infatti σ_1 una superficie chiusa, la quale limiti uno spazio tutto occupato dal liquido. Nei punti di σ diremo α, β, γ i coseni della normale *interna*, e definiremo ancora N mediante la formola (6), H mediante la (4). Sarà

$$(7) \quad \int_{\sigma_1} H d\sigma_1 = 0;$$

come si riconosce quando si osservi che

$$H = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \alpha + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \beta + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \gamma \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right\} \alpha,$$

e si trasformi l'integrale esteso a σ_1 in un integrale esteso allo spazio racchiuso da σ_1 , tenendo presente l'equazione:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0.$$

Denoti ora τ una superficie chiusa che contenga C nel suo interno, e tale che lo spazio compreso fra σ e τ sia totalmente occupato dal liquido. Potremo applicare la formola (7) all'insieme di queste due superficie (considerando come normale interna, nei punti delle superficie σ e τ , quella che penetra nello spazio da esse racchiuso); onde sarà:

$$\int_{\sigma} H d\sigma + \int_{\tau} H d\tau = 0;$$

quindi, per la (5),

$$(8) \quad X = \int_{\tau} H d\tau + \frac{d\Phi}{dt}.$$

Questa formola, e le altre due analoghe relative agli assi delle y e delle z , sono quelle che meglio si prestano, nei casi particolari, all'esame della forza risultante F, o di una sua componente.

Con formole dello stesso tipo si potrebbero poi esprimere i momenti, rispetto agli assi coordinati, del sistema di forze elementari $p d\sigma$ agenti sul corpo.

4. Ponendo

$$X_1 = \int_{\pi} H \, d\tau, \quad X_2 = \frac{d\Phi}{dt},$$

avremo

$$X = X_1 + X_2.$$

Possono essere verificate certe condizioni sulle quali conviene richiamare l'attenzione.

a) *La massa liquida occupa tutto lo spazio esterno rispetto al corpo C, fino ad una distanza grandissima da C.*

Noi potremo in questo caso ragionare come se la massa liquida si estendesse indefinitamente; ed assumere pertanto come superficie τ la sfera all'infinito. Ma all'infinito, se il liquido vi si suppone in quiete, il potenziale φ , detta r la distanza da un punto fisso, diventa infinitesimo almeno come $\frac{1}{r}$, quindi le componenti di velocità come $\frac{1}{r^2}$, ed H come $\frac{1}{r^4}$. Segue

da ciò che il termine X_1 è nullo; e si avrà $X = X_2$,

b) *La natura geometrica del sistema e il suo movimento sono tali che tanto il potenziale φ quanto il coseno α conservano costantemente, in ogni punto di σ , lo stesso valore.*

Sarà allora $\Phi = \text{cost.}$, quindi $X_2 = 0$, ed $X = X_1$.

c) *Il fenomeno ammette un periodo θ piccolissimo.*

Se t' e t'' sono gl'istanti iniziale e finale di un intervallo di tempo θ , sarà $\Phi(t'') = \Phi(t')$, e perciò:

$$\int_{t'}^{t''} X_2 \, dt = \int_{t'}^{t''} \frac{d\Phi}{dt} \, dt = \Phi(t'') - \Phi(t') = 0.$$

od anche:

$$\frac{\int_{\theta} X_2 \, dt}{\theta} = 0.$$

La forza X_2 ha dunque un valor medio nullo in ogni intervallo di tempo θ . Una forza di tal natura potremo, in generale, trascurarla. Ed anche in questo caso si potrà ritenere $X = X_1$.

Se poi sono verificate simultaneamente la condizione a) ed una delle altre due, sarà $X_1 = 0$ ed $X_2 = 0$: quindi $X = 0$.

Così, se un corpo rigido si muove, di moto traslatorio uniforme, entro una massa liquida sufficientemente estesa in ogni direzione, poichè sono allora verificate le condizioni a) e b), sarà $X = 0$, comunque si disponga l'asse delle x : ossia risulterà identicamente nulla la resistenza totale.

Il disaccordo fra questo risultato teorico e l'osservazione diretta è da attribuirsi in parte al fatto che le equazioni ordinarie della Idrodinamica

non tengono conto di tutti gli elementi del fenomeno (viscosità del liquido, resistenze d'attrito, ecc.); ma soprattutto alla ipotesi implicitamente ammessa per arrivare alle formule qui ottenute, che la velocità sia *continua* in tutta la massa liquida: ipotesi non richiesta da quelle equazioni, e che nella realtà non appare verificata. Se si tien conto del fatto che una parte della massa liquida accompagna il solido nel suo movimento, restando solidale con esso, si ottiene per la resistenza un valore diverso da zero ⁽¹⁾.

Ma quando il movimento del liquido è provocato da pulsazioni o oscillazioni di corpi che vi sono immersi, non si generano superficie di discontinuità (nè moti vorticosi), o almeno esse non hanno una grande influenza sul fenomeno, il quale si presenta, nelle sue linee generali, come la teoria, basata sulla ipotesi del movimento continuo e irrotazionale, lo fa prevedere.

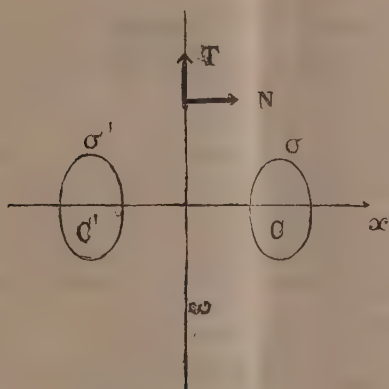


FIG. 2.

5. Due corpi C, C' , limitati dalle superficie σ e σ' , siano immersi in una massa liquida che occupi tutto lo spazio esterno rispetto ad essi.

In un istante t_0 i due corpi siano simmetrici rispetto ad un piano ω . A intervalli di tempo θ , piccolissimi, tutti i punti di σ e σ' riprendano le stesse posizioni nello spazio, e le stesse velocità: quindi il fenomeno ammetta il periodo θ .

Prendiamo come asse delle x una retta normale al piano; come suo verso positivo il verso che procede dal semi-spazio in cui si trova C' a quello in cui si trova C .

Noi vogliamo esaminare la componente X della forza che agisce sul corpo C .

⁽¹⁾ Ved. Levi-Civita, *Scie e leggi di resistenza*, Rend. del Circolo mat. di Palermo, tom. XXIII, a. 1907; Cisotti, *Sul moto permanente di un solido in un fluido indefinito*, Atti del R. Istituto Veneto, tom. LXIX, a. 1910 (e le altre Note ivi menzionate).

Essendo verificata la condizione c), potremo ritenere $X = X_1$, ossia

$$(9) \quad X = \int_{\tau} H d\tau,$$

e assumere come superficie τ quella formata dal piano ω e dalla semi-sfera all'infinito, che si trova dalla parte di C . Ma l'integrale esteso alla semi-sfera all'infinito è nullo (§ prec.); onde resterà:

$$(10) \quad X = \int_{\omega} H d\omega.$$

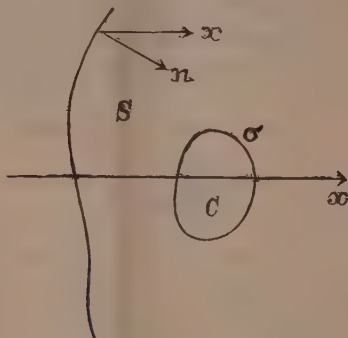


FIG. 3.

Ricordiamo la formula (4):

$$H = Nu - \frac{V^2}{2} \alpha.$$

Nei punti di ω la normale n (interna rispetto a τ : § 3) ha la direzione e il verso dell'asse delle x . Sarà pertanto $\alpha = 1$, $u = N$. Poniamo $V^2 = N^2 + T^2$: denotiamo cioè con T la componente della velocità che giace sul piano ω . Avremo:

$$H = N^2 - \frac{1}{2}(N^2 + T^2) = \frac{1}{2}(N^2 - T^2);$$

quindi:

$$(11) \quad X = \frac{1}{2} \int_{\omega} (N^2 - T^2) d\omega.$$

Supponiamo, da prima, che i due corpi si conservino, per tutta la durata del movimento, simmetrici rispetto ad ω . Per ragioni di simmetria, nei punti di ω sarà $N = 0$. Si avrà, per conseguenza,

$$X = -\frac{1}{2} \int_{\omega} T^2 d\omega < 0.$$

Dunque sul corpo C agisce una forza che tende ad avvicinarlo a C' . Ana-

logamente, sul C' agirà una forza che tenderà ad avvicinarlo a C . *I due corpi si attraggono.*

Notiamo che non può essere $X = 0$ se non quando sia $T = 0$, quindi (poichè $N = 0$) $V = 0$, e perciò $\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$ in tutti i punti di ω .

Per una proprietà delle funzioni armoniche ciò porta come conseguenza che il potenziale φ è allora costante in tutto lo spazio S ⁽¹⁾, ossia che la velocità è nulla in tutta la massa liquida; e ciò non può accadere se non in quegli istanti in cui tutti i punti di σ e σ' abbiano velocità nulla.

6. Supponiamo ora che, mentre i punti di σ conservano le stesse velocità del caso precedente, i punti di σ' abbiano, in ogni istante, velocità uguali a quelle che possedevano nel caso precedente, ma rivolte in senso contrario.

Siano N ed N' le componenti, secondo le normali esterne n, n' , delle velocità di due punti P, P' appartenenti a σ e σ' , e simmetrici, nell'istante t_0 , rispetto al piano ω .

Nel primo caso, conservandosi sempre la simmetria del sistema, si aveva, in ogni istante, $N' = N$. Nel secondo caso, se noi supponiamo che per tutta la durata del movimento gli spostamenti dei punti di σ e σ' , oltre ad essere piccolissimi, siano tali che le normali a σ e σ' conservino direzioni sempre vicinissime a quelle che esse avevano nell'istante t_0 (o in particolare coincidenti), potremo ritenere, essendo invertite, per ipotesi, le velocità dei punti di σ' , $N' = -N$, ossia $\frac{\partial \varphi}{\partial n'} = -\frac{\partial \varphi}{\partial n}$. Potremo poi, nel

calcolo del potenziale, trascurando gli spostamenti (mentre non trascuriamo le loro derivate rispetto al tempo, ossia le velocità), ritenere due punti come P e P' costantemente simmetrici rispetto al piano ω .

Ne verrà di conseguenza che in due punti qualunque dello spazio occupato dal liquido, simmetrici rispetto al piano ω , il potenziale avrà sempre valori eguali e contrari. Sul piano ω esso sarà nullo; sarà nulla perciò la componente T della velocità. E la formula (11) darà:

$$X = \frac{1}{2} \int_{\omega} N^2 d\omega > 0.$$

I due corpi si respingono.

7. Il caso delle *sferes pulsanti*, con pulsazioni aventi la stessa fase, o fase opposta, rientra nei due considerati.

Siano O ed O' i centri delle sfere, simmetrici rispetto al piano ω ; R, R' i loro raggi periodicamente variabili col tempo.

⁽¹⁾ Ved. la mia Nota, *Un teorema sulle deformazioni elastiche dei solidi isotropi*, Rend. della R. Accad. dei Lincei, a. 1907, 1° semestre.

Se è costantemente $R' = R$, se cioè le due sfere si conservano sempre simmetriche (uguali), e le loro pulsazioni hanno pertanto la stessa fase, le due sfere si attraggono.

Se invece la somma $R + R'$ conserva un valore costante (quindi $\frac{dR'}{dt} = -\frac{dR}{dt}$, ossia $N' = -N$), nel quale caso le pulsazioni hanno fase opposta, le due sfere si respingono.

Parimente, se le due sfere, od anche due corpi rigidi qualunque C, C' , simmetrici nell'istante t_0 rispetto ad un piano ω , oscillano secondo direzioni fisse (in particolare normali al piano) conservandosi sempre simmetrici rispetto ad ω , i due corpi si attraggono. Invertendo il movimento di uno di essi, i due corpi si respingono.

Lo stesso accade se i due corpi, anzichè con moto traslatorio, oscillano, intorno a direzioni fisse, con moto rotatorio.

Se poi i due corpi, simmetrici nell'istante t_0 rispetto al piano ω , si muovono con velocità costanti, e tra loro eguali, secondo una direzione fissa parallela al piano, e si conservano in tal modo sempre simmetrici; non variando nè la configurazione del sistema, nè il suo stato di movimento, il coseno α e il potenziale φ conserveranno in tutti i punti di σ lo stesso valore. Sarà dunque verificata la condizione $b)$, e sussisterà la formola (10) dalla quale, tenendo conto del fatto che il sistema è sempre simmetrico rispetto ad ω , dedurremo, come nel § 5, che i due corpi si attraggono,

Così pure essi si attraggono allorchè ruotano, con velocità angolare costante, intorno ad una retta normale al piano ω , essendo verificata, anche in questo caso, la condizione $b)$, e sussistendo la simmetria del sistema.

8. In quelli, tra i casi esaminati, nei quali i due corpi si conservano simmetrici rispetto al piano ω (e perciò su questo piano la componente normale della velocità è nulla), noi potremo immaginare in ω una parete fissa, la cui presenza non modificherà il movimento del liquido, nè da una parte del piano, nè dall'altra; e tener conto soltanto di uno dei due corpi, per es. di C , e della massa liquida che si trova dalla sua parte. Vengono così messi in evidenza numerosi casi nei quali un corpo, movendosi o deformandosi in prossimità di una parete piana, subisce un'attrazione verso la parete.

Ma questo risultato si può generalizzare. Sia infatti ω una superficie materiale fissa, la quale soddisfi a questa sola condizione: che in ogni suo punto l'angolo formato dalla normale n coll'asse delle x sia acuto o nullo; quindi $\alpha \geq 0$. Lo spazio occupato dal liquido sia limitato dalla superficie σ di C , da ω , e da una parte Ω della sfera all'infinito.

Supponiamo verificata o la condizione $b)$ (per esempio ω sia una superficie cilindrica, e C si muova di moto traslatorio uniforme parallelamente alle sue generatrici; oppure sia una superficie di rivoluzione avente per

asse l'asse delle x , intorno al quale il corpo ruoti con velocità angolare costante), o la condizione c).

La forza X potrà esprimersi mediante la formula (9), ove τ denoti la superficie formata da ω ed Ω : formula che potrà ridursi alla (10). Ma poichè la superficie ω è fissa, ivi sarà $N=0$, quindi $H = -\frac{1}{2} V^2 \alpha \leq 0$ e perciò $X < 0$.

Il corpo è dunque attratto verso la superficie ω .

9. Si possono infine considerare dei casi nei quali la massa liquida occupa uno spazio finito.

Sia essa limitata da una superficie chiusa, fissa, Σ , simmetrica rispetto ad un piano ω , e da due sfere σ, σ' , contenute entro Σ , aventi i loro centri in due punti O, O' , simmetrici rispetto ad ω , e raggi R, R' variabili con periodo piccolissimo θ .

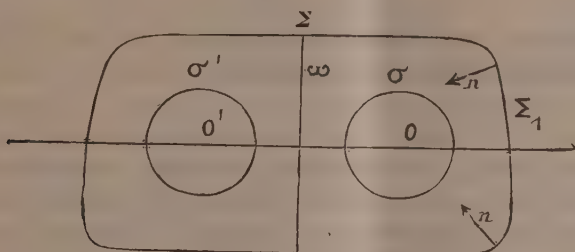


FIG. 4.

Chiamando Σ_1 quella metà di Σ che si trova, rispetto ad ω , dalla stessa parte di σ , supporremo che nei punti di Σ_1 l'angolo formato dalla normale interna n colla retta $O'O$, che assumeremo come asse delle x , non sia mai minore di un retto. Supporremo, poi, che tanto R quanto R' si mantengano sempre vicinissimi ad un valore R_0 .

Per la incompressibilità del liquido, lo spazio da esso occupato, quindi ancora lo spazio racchiuso dalle due sfere, dovrà conservarsi costante; e però dovrà essere $R^3 + R'^3 = \text{cost}$, da cui $R^2 \frac{dR}{dt} + R'^2 \frac{dR'}{dt} = 0$, ovvero:

$$\frac{dR'}{dt} = - \frac{R^2}{R'^2} \frac{dR}{dt};$$

e per conseguenza, denotando, al solito, con n ed n' , sopra σ e σ' , le normali esterne sarà:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n'} = - \frac{R^2}{R'^2} \frac{\partial \varphi}{\partial n}.$$

Noi vogliamo esaminare la componente X della forza che agisce sulla sfera σ . Potremo far uso della formula (9), assumendo come superficie τ

la superficie formata da Σ_1 e da quella parte del piano ω che è contenuta entro Σ . Trascurando, nel calcolo del potenziale, le differenze $R - R_0$, $R' - R_0$ (non le loro derivate rispetto al tempo), potremo ritenere che si abbia costantemente $R = R' = R_0$, $\frac{\partial \varphi}{\partial n'} = -\frac{\partial \varphi}{\partial n}$. Il potenziale, in due punti simmetrici rispetto ad ω , avrà allora valori uguali e contrarii. Nei punti di ω esso sarà uguale a zero, e la velocità sarà normale ad ω . Ivi pertanto si avrà $H = \frac{1}{2} N^2$ (§§ 5-6). Nei punti della superficie Σ_1 , che è fissa, sarà $N = 0$, $H = -\frac{V^2}{2} \alpha$. Ma $\alpha = \cos(n, x) \leq 0$ (ved. sopra). È dunque $H \geq 0$ su tutta la superficie τ , e perciò $X > 0$.

Le due sfere si respingono.

Mineralogia. — *Clinozoisite di Campo a' Peri (Elba)*. Nota del Corrispondente FEDERICO MILLOSEVICH.

Il giacimento di Campo a' Peri nelle pendici di monte Orello (Elba) e ricordato da Artini ⁽¹⁾, nella sua ottima monografia sull'epidoto elbano, fra quelli che non fornirono il materiale migliore alle collezioni di Firenze. Artini cita per questo giacimento le forme $\{100\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{\bar{1}11\}$ $\{\bar{1}01\}$ osservate in cristalli poco adatti a misure, di color verde chiaro, o giallo pallido, o roseo, o anche incolori, dell'abito del comune epidoto. Posso aggiungere, a queste forme, anche le $\{210\}$ $\{104\}$ $\{\bar{6}.0.25\}$ da me osservate in campioni aggiunti alle collezioni dopo lo studio di Artini.

Fra questi mi venne fatto di esaminarne uno importantissimo, perchè reca piccoli cristalli lucenti e ben misurabili di quella varietà di epidoto poco ferrifera, che chiamasi *clinozoisite* e che è nuova per l'Elba.

Per quanto di piccole dimensioni, si tratta di cristalli migliori assai di quelli da me descritti per la medesima varietà di Val d'Aosta ⁽²⁾ e che permettono discrete misure, forse quanto quelli di Goslerwand presso Prägraten, sui quali Weinschenk ⁽³⁾ fondò la sua nuova specie e che diedero anche materia ad uno studio cristallografico di Westergård ⁽⁴⁾.

I cristalli di clinozoisite si trovano sopra una roccia gabbriica metamorfosata, e sono accompagnati da cristalli di *granato* (*grossularia*) color rosso carnicino.

⁽¹⁾ Artini E., *Epidoto dell'Elba*. Mem. R. Acc. Lincei (ser. 4^a), IV, 1887.

⁽²⁾ Millosevich F., *Sopra gli epidoti poco ferriferi (clinozoisite-epidoto) di S. Bartolemy in Val d'Aosta*. Atti Soc. Lig. sc. nat., Genova, XIX, 1908.

⁽³⁾ Weinschenk E., *Ueber Epidot und Zoisit*. Zeit. f. Kryst. u. Min., XXVI, 156.

⁽⁴⁾ Westergård A. H., *Ueber Klinozoisit von der Goslerwand bei Prägraten*, ibid., XLII, 279.

Essi sono quasi incolori o con leggera tonalità rosea in alcuni casi, appena giallognola in altri. Sono limpidissimi, con lucentezza vitrea, con facce quasi totalmente prive di striature e che per riflessione danno buone immagini.

Il loro abito cristallografico è quello assai raro nell'epidoto, che fu osservato anche da Artini nei cristalli di Patresi (Elba): cioè sono allungati secondo l'asse $[z]$; ma nei miei cristalli non vi è la forma $\{001\}$, che invece in quelli di epidoto di Patresi è sempre ben sviluppata.

Le forme osservate sono le seguenti:

$$\begin{array}{l} \{100\} \\ \{110\} \\ \{101\} \quad \{\bar{1}01\} \\ \{\bar{1}11\} \quad \{\bar{2}21\}. \end{array}$$

Riporto alcuni dei valori angolari osservati, posti a confronto con quelli calcolati, secondo le costanti date da Artini per l'epidoto di Mortigliano (Elba).

110 : $\bar{1}10$ = mis.	69°53'	calc.	69°57'	diff.	— 4'
110 : 100 = "	54°58'	"	55°1' $\frac{1}{2}$	"	— 3' $\frac{1}{2}$
101 : 100 = "	29°45'	"	29°54'	"	— 9'
101 : $\bar{1}01$ = "	98°22'	"	98°19' $\frac{1}{2}$	"	+ 2' $\frac{1}{2}$
10 $\bar{1}$: 110 = "	69°15'	"	69°10' $\frac{1}{2}$	"	+ 4' $\frac{1}{2}$
$\bar{1}11$: $\bar{1}01$ = "	54°42'	"	54°49'	"	— 7'
$\bar{1}11$: $\bar{1}10$ = "	28°50'	"	29° 3' $\frac{1}{2}$	"	— 13' $\frac{1}{2}$
$\bar{2}21$: $\bar{1}11$ = "	14°34'	"	14°30' $\frac{1}{2}$	"	+ 3' $\frac{1}{2}$
$\bar{2}21$: $\bar{1}10$ = "	14°39'	"	14°33'	"	+ 6'

L'accordo abbastanza confortante fra valori osservati e valori calcolati secondo le costanti dell'epidoto di Mortigliano, che appartiene indubbiamente, per le sue proprietà ottiche, alla varietà *pistacite*, conferma l'opinione espressa da Weinschenk (loc. cit.), che cioè dal lato dei valori angolari nessuna notevole differenza interceda fra clinozoisite ed epidoto comune.

È ben vero che Westergård (loc. cit.), con misure su cristalli di Golslerwand, ha creduto di poter calcolare delle costanti speciali per la clinozoisite e anche degli assi topici, dall'esame dei quali risulterebbe che, con l'aumento di ossido ferrico nelle varie miscele epidotiche, crescono in corrispondenza le dimensioni della struttura cristallina; ma d'altronde è evidente che sulle variazioni degli assi topici influiscono, in questo caso, non tanto variazioni notevoli dei valori angolari, che non sembrano dimostrate, quanto variazioni notevoli di peso specifico e di costituzione chimica e, quindi, di volume molecolare, che sono invece dimostratissime.

Per quel che riguarda le più notevoli proprietà fisiche dei cristalli di clinozoisite di Campo a' Peri, ho determinato il peso specifico col picnometro, peso che risultò di 3,339.

La doppia rifrazione è debole e positiva; l'indice di rifrazione β , determinato per confronto con liquido di Rohrbach opportunamente diluito, è 1,714 per la luce del sodio.

L'indice β è quindi inferiore a quello di 1,7195 trovato da Weinschenk nei cristalli di Goslerwand.

In relazione con questo relativamente basso indice di rifrazione, è da prevedersi uno scarso tenore in ferro. Non potendo eseguire della mia clinozoisite un'analisi completa, per non distruggere in gran parte l'unico campione che ne possiede il Museo di Firenze, ho creduto opportuno di eseguire soltanto con pochissimo materiale una determinazione volumetrica di ferro, ed ho ottenuto il contenuto di 1,19 % di Fe^2O^3 , il più basso, che io sappia, fra le varietà di clinozoisite sin qui osservate.

Quindi, questa di Campo a' Peri è da ritenersi la più pura e la più tipica clinozoisite, fra quelle note finora.

Matematica. — *Teoria del Colpo d'ariete.* Nota dell'ingegnere L. ALLIEVI, presentata dal Corrispondente V. REINA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sul concetto di funzione monodroma e su quelli che da essa derivano.* Nota di S. CATANIA, presentata dal Corrispondente R. MARCOLONGO.

Le idee che si esprimono comunemente con i termini *corrispondenza univoca*, *funzione monodroma* (o *operatore*), *operazione* (o *operatore binomio*), *relazione*, intimamente legate fra loro, sono state oggetto di numerosi lavori ⁽¹⁾. Mi è parso non inutile di riesaminare la questione ed esporre

⁽¹⁾ G. Peano: (I) *Formulario*, ediz. I-V. — (II) *Sulla definizione di funzione*, Rendiconti R. Accad. Lincei, vol. XX, 1° sem., serie 5ª, fasc. 1º, 1911. — (III) *Delle proposizioni esistenziali*, International Congress of Mathematicians, Cambridge, 1912. — (IV) *Una questione di grammatica razionale*, IV Congresso internazionale di Filosofia, Bologna 1911. — (V) *Logica matematica*, Bollettino di bibliografia e storia delle scienze matematiche, 1913.

C. Burali-Forti: (I) *Sur l'égalité et sur l'introduction des éléments dérivés dans la science*, L'enseignement mathématique, 1^{ère} année, pag. 264. — (II) *Gli enti astratti definiti come enti relativi ad un campo di nozioni*, Rend. R. Accad. Lincei, vol. XXI,

i risultati semplici ai quali sono pervenuto, essendo l'idea di funzione, e le altre che ne derivano, di continuo uso nella matematica pura e applicata. Non è certo facile di conciliare la chiarezza con la brevità. Riserbandomi di fare in altra sede un'esposizione minuta dell'argomento, specialmente per i riguardi didattici, avrò cura, in questa breve Nota, di porre in completo rilievo le varie questioni, e i vari modi con cui sono state trattate dai diversi autori. Intanto mi preme fare subito rilevare che il concetto di funzione (semplice, non *functio definita*), come è stato dato per la prima volta da G. Peano (I), non solo è logicamente perfetto, ma è il più semplice che possa aversi nello stato attuale della scienza.

§ 1. « È data una *corrispondenza univoca* tra gli elementi di una classe u e quelli di una classe v », è frase che ha universalmente un significato preciso. Ad essa si può sostituire, con egual grado di precisione logica: « scelto ad arbitrio un elemento x della classe u , è determinato un elemento y di v , e un solo, che dipende da x e da una *legge fissa* (cioè indipendente dallo speciale x scelto, ma valevole per tutti gli x di u) che stabilisce appunto una corrispondenza univoca tra gli u e i v ». Da queste frasi, di significato comune ben noto, ma che contengono svariate idee non tutte logicamente analizzate, risulta che, insieme con la considerata corrispondenza univoca tra gli u e i v , resta determinata una classe w formata da tutte le coppie $(x; y)$ che si ottengono facendo variare x in *tutta* la classe u , ed essendo y l'elemento di v che, rispetto alla legge (o corrispondenza) considerata, è determinato dall' x di u . La classe w , e qualsiasi altra classe ottenuta in simil modo con classi u e v , e con una corrispondenza univoca fra gli u e i v , soddisfa alle due condizioni seguenti che, *giòva notarlo*, sono indipendenti da *qualsiasi legge di corrispondenza* tra gli u e i v : *a*) fissato x ad arbitrio in u , esiste sempre una coppia di w che ha x per primo elemento; *b*) due coppie di w , aventi a comune il primo elemento, hanno a comune il secondo. La classe di tutte le classi w la in-

serie 5^a, 2^o sem., 1912, pp. 677-682. — (III) *Sur les lois générales de l'algorithme de fonction et d'opération*, International Congress of mathematicians, Cambridge, 1912. — (IV) *Sopra alcuni operatori lineari vettoriali*, Atti R. Istituto veneto, tom. LXXII, parte 2^a, 1912-13, pp. 265-276. — (V) *Les propriétés formales des opérations algébriques*, Revue de Mathématique, tom. VI, n. 5, 1899, pp. 141-177.

A. N. Whitehead and B. Russel: *Principia Mathematica*.

C. Burali-Forti, ed R. Marcolongo: (I) *Elementi di calcolo vettoriale con numerose applicazioni alla geometria, alla meccanica e alla fisica-matematica*, Zanichelli, 1909, traduz. francese, Hermann, 1910. — (II) *Analyse vectorielle générale*, Mattei e C., Pavia, 1912, vol. I. — (III) *Id. id.*, 1913, vol. II.

dicheremo con $F(u, v)$, e rimane formalmente definita, con concetti tutti analizzati nel *Formulario* (I), da:

$$(α) \quad u, v \in \text{Cls} \cdot \cap \cdot F(u, v) = \text{Cls}'(u, v) \cap w \exists \{x \varepsilon u \cdot \cap x \cdot \exists y \exists [(x; y) \varepsilon w] \\ : x \varepsilon u \cdot (x; y), (\dot{x}; z) \varepsilon w \cdot \cap x, y, z \cdot y = z\} \quad (1).$$

Sia w una classe di $F(u, v)$. La classe w individua una corrispondenza univoca tra gli u e i v ; precisamente quella che all'elemento x , scelto ad arbitrio, di u , fa corrispondere l'elemento y di v tale che la coppia $(x; y)$ è un w . Se x è un elemento arbitrario di u , la classe w ci dà il corrispondente y di v (unico, dato x) mediante la coppia $(x; y)$, elemento di w ; cioè w ci dà y sempre *unito* ad x , cioè x ed y non compariscono *isolati*. Ora, per seguire l'uso comune, *visto che non è illogico*, abbiamo bisogno che l' x di u e il corrispondente y di v possano comparire *isolatamente* (come, p. es., per le funzioni sen , \log , ...); inoltre occorre che l' y sia indicato con una notazione composta che ponga bene in evidenza due cose: quale è l'elemento x di u di cui y è il corrispondente; quale è la *legge* (*corrispondenza*, indipendente da x), in virtù della quale ad x corrisponde y .

La notazione composta, universalmente usata, è della forma generica fx ⁽²⁾, ove x è appunto l'elemento x di u di cui fx indica il corrispondente in v ; il simbolo (semplice o composto) ⁽³⁾ f , indipendente da x , rappresenta la *legge* in virtù della quale ad un elemento x di u , non importa quale, corrisponde l'elemento y di v tale che $(x; y)$ è un elemento di w .

Nella notazione fx è *implicitamente* fatta la *convenzione grafica* che « f è un simbolo che deve essere premesso ad x , cioè scritto a sinistra di x », e tale convenzione rappresenta un'*azione grafica* che nella *ideografia* logica deve essere considerata come *primitiva*, cioè come *non definibile simbolicamente mediante altri simboli noti*; e precisamente come in qualsiasi metodo di *simbolismo logico* alcune proprietà logiche iniziali debbono essere date non in simboli, ma mediante parole. Almeno nello stato attuale della scienza *logico-simbolica* pare necessario di ammettere come *primitiva l'azione grafica* di scrivere un simbolo (f) a sinistra d'un altro (x) ⁽⁴⁾. Nella notazione fx il simbolo f , che esprime la legge di correspon-

(1) C. Burali-Forti, (V); G. Peano (I, tom. IV), dove al posto di $F(u, v)$ è scritto vFu .

(2) Secondo Abel, Lagrange, Hamilton..... Fra i moderni molti usano impropriamente la notazione $f(x)$. Cfr. G. Peano, (I); C. Burali-Forti, (III).

(3) Come $D, V, R, \text{rot}, \text{div}, \text{grad}, \text{Rot}$ (cfr. C. Burali-Forti ed R. Marcolongo (I), (II), (III)).

(4) Del resto, crediamo che in ogni simbolismo logico ci siano, oltre quella indicata, molte altre azioni grafiche da considerarsi come *primitive*, e che a noi sfuggono per l'abitudine che noi abbiamo al graficismo.

denza considerata tra gli u e i v , si chiama *simbolo di funzione*, o, più brevemente, *operatore* ⁽¹⁾; e, una volta ammessa l'idea *primitiva grafica di preporre un simbolo a un altro*, la classe generale degli operatori, che indicheremo con Op , resta definita simbolicamente e in modo logicamente esatto come segue:

$$(1) \quad Op = f \{ \mathfrak{A}(u; v) \} [u, v \in Cls : x \in u \cdot \mathfrak{O}_x \cdot f x \in v] \{.$$

Cioè: con il termine generico *operatore*, abbreviato in Op , intendiamo la classe degli enti tali, che, se f è uno di essi, esiste almeno una coppia di classi. $(u; v)$, tale cho, se x è un u , segue, qualunque sia x , che $f x$ è un determinato v ⁽²⁾.

È utile, sotto l'aspetto logico e pratico, considerare le particolari classi di operatori applicabili agli elementi di una classe u , indicati con $Op u$, e quelli che, applicati agli u , producono i v (i v *funzioni* degli u), indicati con $Op(u, v)$, che restano definite formalmente, ponendo:

$$(2) \quad u \in Cls \cdot \mathfrak{O} \cdot Op u = Op \cap f \{ \mathfrak{A} Cls \cap v \} \{ x \in u \cdot \mathfrak{O}_x \cdot f x \in v \}$$

$$(3) \quad u, v \in Cls \cdot \mathfrak{O} \cdot Op(u, v) = Op u \cap f \{ x \in u \cdot \mathfrak{O}_x \cdot f x \in v \}.$$

Tra le molte proprietà delle classi definite da (1), (2), (3) a noi occorre porre in evidenza specialmente le seguenti (4) e (5):

$$(4) \quad f, g \in Op \cdot \mathfrak{O} \cdot f = g \cdot = : u \in Cls \cdot f, g \in Op u \cdot x \in u \cdot \mathfrak{O}_{u, x} \cdot f x = g x;$$

cioè: « due operatori sono eguali (identici) solo quando, qualunque sia la classe per la quale sono entrambi operatori, applicati a un elemento qualunque di tale classe, producono uno stesso elemento », la quale proprietà si deduce subito dalla definizione leibniziana dell'eguaglianza ⁽³⁾,

$$(5) \quad u \in Cls \cdot u' \in Cls' u \cdot \mathfrak{O} \cdot Op u \mathfrak{O} Op u';$$

cioè: « ogni operatore per gli elementi di una classe u è altresì operatore per qualsiasi classe formata con gli u ».

(¹) Consideriamo solo gli operatori a sinistra come i più in uso; ma quanto diciamo si può applicare agli operatori a destra.

(²) Esempi in C. Burali-Forti, (III).

(³) C. Burali-Forti, (I). Occorre notare che dalla (4) risulta la

$$(4') \quad u \in Cls \cdot f, g \in Op u \cdot \mathfrak{O} \cdot f = g \cdot = : x \in u \cdot \mathfrak{O}_x \cdot f x = g x$$

che stabilisce il significato *ristretto* di « identità di f e g come operatori soltanto della classe u », perchè la parte a destra del $\mathfrak{O} \cdot$ non può sussistere senza l'ipotesi, che è proposizionale *condizionale*, e non assolutamente qualunque siano f e g . La (4) e la (4') provano che *uno stesso simbolo di operatore non deve essere adoperato con due significati diversi*. Sebbene ciò sia molto semplice e intuitivo, pare che non sia ancora entrato nel dominio pubblico (cfr. C. Burali-Forti ed R. Marcolongo, (II); e C. Burali-Forti, (III), ove sono considerate anche le eccezioni pratiche compatibili con le esigenze logiche).

La classe $F(u, v)$ può essere definita, in modo assai semplice, mediante il concetto di operatore, nel seguente modo:

$$(6) \quad \begin{aligned} u, v \in \text{Cls} \cdot \text{O} \cdot F(u, v) = \\ = w \in \{ \text{O} \text{ Op}(u, v) \cap f \in [w = (x; fx) | x^u u] \} . \end{aligned}$$

Ma, viceversa, dalla definizione (α) di $F(u, v)$ è impossibile di dedurre il concetto di operatore, perchè in (α) non è contenuta l'idea primitiva grafica sopra indicata. Non esiste perciò identità tra gli enti rappresentati da $F(u, v)$ e $\text{Op}(u, v)$; il primo contiene meno del secondo l'idea primitiva grafica, e quindi non deve fare meraviglia se dal primo sia impossibile dedurre, senz'altro, il secondo, mentre dal secondo si deduce, senza altri elementi, il primo. Ciò era importante di stabilire, sia per le osservazioni che seguono, sia per constatare come la (1) dà, in modo logicamente esatto, il concetto di *operatore* (o di *funzione monodroma*) sotto la sua forma più semplice possibile e, *va notato*, sotto la forma propria dell'uso comune.

Giova ancora porre maggiormente in evidenza l'intima relazione tra le classi $\text{Op}(u, v)$ e $F(u, v)$. Un elemento f di $\text{Op}(u, v)$ determina una classe di $F(u, v)$ sotto la forma $(x; fx) | x^u u$, ed una sola; cioè, sottintendendo l'ipotesi $u, v \in \text{Cls}$,

$$(7) \quad f \in \text{Op}(u, v) \cdot \text{O} \cdot [(x; fx) | x^u u] \in F(u, v);$$

$$(7') \quad f, g \in \text{Op}(u, v) : x \in u \cdot \text{O} x \cdot fx = gx : \text{O} \cdot (x; fx) | x^u u = (x; gx) | x^u u .$$

Viceversa, data una classe w appartenente a $F(u, v)$, resta determinato un solo elemento f di $\text{Op}(u, v)$ che dà $w = (x; fx) | x^u u$, cioè:

$$(8) \quad w \in F(u, v) \cdot \text{O} \cdot \text{O} \text{ Op}(u, v) \cap f \in \{ w = (x; fx) | x^u u \}$$

$$(8') \quad w \in F(u, v) \cdot f, g \in \text{Op}(u, v) \cdot w = (x; fx) | x^u u = (x; gx) | x^u u \cdot \text{O} : \\ x \in u \cdot \text{O} x \cdot fx = gx .$$

In particolare risulta che tra le due classi $\text{Op}(u, v)$ e $F(u, v)$ può stabilirsi una *corrispondenza univoca e reciproca* ⁽¹⁾, e quindi, ad es., che il numero (finito o infinito (cardinale)) degli $\text{Op}(u, v)$ è identico al numero degli elementi (classi di coppie; le w) di $F(u, v)$.

§ 2. Come il concetto di *relazione*, posto dal Russell quale base logica, possa essere espresso mediante i simboli ideografici del Formulario, e come da esso si possa dedurre la *functio definita* [esattamente la nostra classe $F(u, v)$] è già stato indicato dal Peano, (II), e non stiamo qui a ripeterlo. Noi vogliamo soltanto fare vedere come dal concetto semplice e usuale di *operatore*, si possa dedurre quello di *relazione* e, contrariamente a quanto

⁽¹⁾ Formularii, (II), (III), (IV), (V). È chiaro che per la classe $\text{Op}(u, v)$, identica a vfu , si possono stabilire i concetti di sim (simile), rec (reciproca) come nel Formulario.

fa il Russell, sotto forma identica a quella usata in tutta la matematica per le varie relazioni che in essa si considerano.

Nell'uso comune si considerano *relazioni* tra gli elementi di una classe u e quelli di una classe v . Indicando con $\text{Relatio}(u, v)$ il complesso di tali enti, si può porre:

$$(9) \quad u, v \in \text{Cls} \cdot \text{Op} \cdot \text{Relatio}(u, v) = \text{Op}(v, \text{Cls}'u) \quad (1).$$

Cioè: « se u e v sono classi, chiameremo relazione tra gli u e i v qualunque operatore f che trasforma ogni v in una classe formata con gli u ». Segue che se $f \in \text{Relatio}(u, v)$, e se $y \in v$, allora gli x di u , che sono nella relazione individuata da f con l' y dato di v , sono tutti e soli gli elementi della classe $f'y$. In altri termini, la condizione

$$x \in f'y,$$

ove y è un v , e, necessariamente, x un u , esprime che « x è nella relazione f con y ». Ora questa è appunto la forma usuale, poichè, ad esempio, per a, b numeri reali con segno, $a < b$ esprime che « a è uno dei numeri minori di b »; cioè: $a \in b - Q$, ovvero $a \in (-Q + b)$,

e quindi l' f è il simbolo composto $-Q +$, e si può scrivere:

$$a \in (-Q +) b,$$

e l'ordinario segno $<$ equivale al simbolo composto $\in(-Q +)$. Per gli autori che parlano di « *functio polydroma* », la parola *funzione* è equivalente a *relazione*.

Concludendo: dal concetto di *operatore* (logicamente e formalmente definibile mediante una semplice ed usuale idea primitiva grafica), qual è da tutti considerato nella matematica, si possono dedurre i concetti, pure usuali, di *operazione* (binomia) ⁽²⁾ e di *relazione*, e sotto la forma semplice che è usata da tutti. Ciò posto non si comprende perchè, seguendo Russell, si vogliano a ogni costo introdurre, con classi di classi, classi di classi di classi, ecc., semplici o di coppie o di terne, ecc., delle inutili complicazioni, allontanando l'algoritmo matematico dalle forme semplici già da tempo acquisite. Che si abbandonino o si modifichino le forme usuali quando sono logicamente scorrette, va bene ⁽³⁾; ma che si rendano complicate, incommode, e talvolta anche scorrette, quelle logicamente precise e praticamente semplici, non è assolutamente ammissibile.

In un altro lavoro farò il confronto tra le classi $\text{Op}(u, v)$ e $F(u, v)$ con le classi vfu e vFu del *Formulario* di Peano.

(1) C. Burali-Forti, (II), per $u=v$; Rend. del Circ. mat. di Palermo: *Sulle classi ordinate e i numeri trasfiniti* (tom. VIII, 1894); *Una questione sui numeri trasfiniti* (tom. XI, 1897).

(2) Non stiamo a sviluppare questa parte, rimandando il lettore a C. Burali-Forti, (III).

(3) Ciò non sempre si fa, e il calcolo vettoriale ne è una prova. C. Burali-Forti e R. Marcolongo, (II), (III).

Economia matematica. — *Analogie tra i fenomeni statistico-economici e i fenomeni meccanici.* Nota del dott. L. AMOROSO, presentata dal Corrisp. G. CASTELNUOVO.

Nel 2° volume del suo « Cours d'Économie politique » ⁽¹⁾, nel 1897, Vilfredo Pareto pone un parallelo delle analogie che intercedono fra i fenomeni meccanici ed i fenomeni economici. Come l'illustre Autore espressamente avverte, queste analogie non possono sostituire le dimostrazioni, ma solo servono a porre in luce alcune concezioni fondamentali, ciascuna delle quali deve essere separatamente sottoposta al controllo dell'esperienza. Il parallelo primitivo del Pareto fu da me ripreso ed ampliato più tardi nel 1909 in una comunicazione letta al Congresso di filosofia in Roma e pubblicata poi nel fascicolo II della Rivista di filosofia dell'anno 1910. Nella presente Nota riprendo oggi lo stesso argomento, per fare ancora un passo più avanti.

1. *Fenomeno meccanico.* Studia le leggi del moto, ossia delle variazioni dello spazio rispetto al tempo. Questo studio si compie mediante due approssimazioni successive, che costituiscono rispettivamente *la meccanica razionale* e *la meccanica applicata*. Nella prima si fa astrazione da tutte le altre proprietà, che non sieno quelle del moto (attrito, viscosità, ecc.); nella seconda si tiene conto, invece, degli effetti di tutte queste proprietà.

2. *Concetti fondamentali.* Sono i concetti di *spazio*, di *tempo*, di *forza*, di *vincolo*.

L'esperienza permette di misurare direttamente le forze, e di costruire quindi una funzione (potenziale), le cui derivate parziali rappresentano le componenti della forza in ciascun punto dei singoli corpi; ogni funzione che cresce quando il potenziale cresce, e diminuisce, quando il potenziale diminuisce, si dice una funzione *indice delle forze*.

Fenomeno economico. Studia le leggi della variazione della ricchezza rispetto al tempo. Questo studio si compie con due approssimazioni successive, che costituiscono rispettivamente *l'economia pura* e *l'economia applicata*. Nella prima si fa astrazione da tutte le circostanze che non siano quelle che spingono gli uomini a produrre ricchezza o a scambiarla (sentimenti religiosi, morali, ecc.); nella seconda, invece, si tiene appunto conto di tali circostanze.

I *concetti fondamentali* sono i concetti di *ricchezza*, di *tempo*, di *ofelimità* e di *vincolo*.

La produzione e lo scambio delle ricchezze sono dovute al piacere (ofelimità) che arreca agli uomini l'acquisto dei vari beni. Ogni funzione che cresce quando l'ofelimità totale cresce, e decresce quando l'ofelimità totale decresce, si dice una *funzione indice dell'ofelimità*. L'esperienza permette di determinare quante si vogliano funzioni indici dell'ofelimità.

(1) Lausanne, F. Rouge éditeur, pag. 12.

In generale non tutti i movimenti sono possibili, ma vi sono *legami* o *vincoli*. Se un corpo è assoggettato a rimanere su una superficie, ciò costituisce un vincolo: così pure è un vincolo che due corpi siano rigidamente collegati fra di loro ecc.

3. *Meccanica razionale*. Comprende tre parti: *cinematica*, *statica* e *dinamica*.

Nella *cinematica* si prescinde dalle cause (forze), che producono il moto: i soli concetti adoperati sono quelli di spazio e di tempo.

Nella *statica* si determinano le condizioni generali dell'equilibrio: i soli concetti adoperati sono quelli di spazio, di forza e di vincolo.

Nella *dinamica* si studiano in generale le leggi del moto, e si applicano tutti e quattro i concetti di spazio, tempo, forza, vincolo.

4. Parte essenziale dello studio della cinematica è lo studio dei vari moti, che possono prodursi in realtà, prescindendo dalla natura dei motori (idraulico, a vento, a vapore, elettrico). Tutta la *teoria delle macchine* fa quindi parte della cinematica.

Ciascun individuo, nel produrre o scambiare ricchezza, non è libero nei suoi movimenti, ma è *vincolato*: sono vincoli il fatto che la quantità totale di ciascuna merce è limitata; che per ottenere un prodotto occorrono le materie prime. Sono vincoli, ancora, per ciascun individuo, i desiderii (i gusti, i bisogni) degli altri individui ecc.

Economia pura. Comprende tre parti: *cinematica*, *statica* e *dinamica*.

Nella *cinematica* si prescinde dalle cause che producono le variazioni di ricchezza: i soli concetti adoperati sono quelli di ricchezza e di tempo.

Nella *statica* si determinano le condizioni generali dell'equilibrio economico: i soli concetti adoperati sono quelli di ricchezza, di ofelimità e di vincolo.

Nella *dinamica* si studiano le leggi generali delle variazioni della ricchezza, e si applicano tutti e quattro i concetti di ricchezza, tempo, ofelimità, vincolo.

È parte della cinematica economica la *statistica economica*, fino a quanto questa si limiti alla descrizione e alla misura dei vari fenomeni economici, *senza risalire alle cause dei fenomeni stessi*.

Particolarmente importanti sono gli studi di *matematica finanziaria*, in cui si determinano le leggi della capitalizzazione e dell'ammortamento, prescindendo dalla natura del capitale considerato. Questo studio fa parte ancora della cinematica economica.

5. *Statica*. Si studiano le condizioni generali dell'equilibrio di un corpo rigido od elastico, libero o vincolato.

Applicazione fondamentale è costituita dalla *meccanica delle costruzioni* (ponti, strade, edifizî, ecc.).

Si studiano i varî casi di equilibrio economico, individuale o collettivo, con un numero maggiore o minore di vincoli. Non esistono sistemi economici liberi.

Il teorema fondamentale della uguaglianza dei gradi finali di utilità è una delle condizioni dell'equilibrio. Così pure sono condizioni dell'equilibrio quelle, che esprimono il pareggio dei singoli bilanci individuali e delle singole merci.

La distinzione fra i tipi classici dei varî sistemi economici (monopolio, libera concorrenza, ecc.) si esprimono con differenze nel numero e nella natura dei vincoli.

La teoria dell'equilibrio economico è quanto di più completo conosciamo relativamente allo studio del fenomeno economico astratto.

6. *Dinamica*. Due vie si presentano per questo studio. Quella della meccanica *analitica*, la via classica di Newton e di Lagrange, consiste nello studio del moto di ogni singola particella: il moto del sistema si deduce come composizione di tutti questi moti. La seconda è la via della meccanica *statistica*, iniziata dal Maxwell, in cui si trascura la storia di ogni singola particella, per ottenere *direttamente* il moto del sistema.

Analogamente, due vie si presentano per lo studio della dinamica economica. La prima, che possiamo dire della *economia analitica*, consiste nello studio delle azioni di ogni singolo uomo e, dalla somma di tutte queste azioni, del movimento sociale. Per la seconda - *economia statistica* - si considera invece *in ogni istante* come queste azioni si compensino a vicenda, e si considerano le variazioni, nel tempo, della sola risultante.

7. Si rivelano a questo punto **le mutue dipendenze** delle scienze meccaniche delle scienze economiche, e viceversa. L'economia analitica si è foggata sulla meccanica analitica negli ultimi tempi per opera principalmente di Jevons, Edgeworth, Walrass e, soprattutto, di *Pareto*. Ma già prima *Maxwell* trasse dai concetti degli antichi statistici le basi della meccanica statistica.

8. *Meccanica analitica*. Riduce lo studio del moto di un sistema materiale allo studio di una o più equazioni differenziali, alle derivate ordinarie (sistemi discontinui) o alle derivate parziali (sistemi continui).

La riduzione si fonda sopra due principii: il principio d'inerzia di Galileo e il principio di d'Alembert. È appunto in forza del principio di Galileo, che le equazioni differenziali della Meccanica sono del 2° ordine.

9. Dallo studio del movimento si passa più in generale allo studio dei vari fenomeni fisici (luce, calore, elettricità, ecc.). Accanto al grande albero della meccanica spuntano così i rami della *fisico-matematica classica*.

Questo studio porta essenzialmente alla distinzione dei fenomeni fisici in tre grandi categorie: *fenomeni stazionari*, *fenomeni di diffusione*, *fenomeni di vibrazione*. Sono fenomeni stazionari quelli della idrodinamica, della elettrostatica, ecc.; fenomeni di diffusione, quelli del calore, delle soluzioni diluite, ecc.: di vibrazione, quelli della elasticità, della luce, dell'elettromagnetismo, ecc.

I fenomeni di vibrazione presentano oscillazioni continue intorno a posizioni medie che restano presso a poco costanti nel tempo, oppure variano ora in un senso ora in un altro: i fenomeni di diffusione oscillano invece intorno a posizioni medie che col tempo variano in un determinato

Economia analitica. Nei sistemi sociali esiste una forza, che, almeno in parte, può assimilarsi a quello, che è l'inerzia in meccanica: è la forza dell'*abitudine*. Relativamente ad essa, può stabilirsi qualche cosa di analogo qualitativamente, se non quantitativamente, al principio d'inerzia di Galileo, tanto, quanto basta per affermare che le equazioni differenziali dell'Economia sono del 2° ordine ⁽¹⁾.

Il principio del d'Alembert si estende immediatamente senza difficoltà.

L'osservazione della realtà dimostra che anche i fenomeni della ricchezza procedono per curve ondulate, ossia per successive oscillazioni. Possono queste oscillazioni prodursi intorno a valori medi che variano lentamente col tempo, ora in un verso, ora in un altro: li diremo, per, analogia **fenomeni di vibrazione**: tipici di questa categoria sono i *prezzi* delle varie merci sul mercato. Possono invece i valori medi intorno a cui si producono le successive oscillazioni, variare sensibilmente in un *determinato* verso: li diremo allora **fenomeni di diffusione**; sono tipici di questa categoria l'*accrescimento della popolazione*, il *movimento commerciale*, ecc.

I fenomeni di diffusione rappresentano quei fenomeni che, variando, denotano un progredire, o meno, della **civiltà economica**. Gli altri (fenomeni di vibrazione) sono indici assai meno sicuri del progredire, o meno, di questa (la civiltà).

(1) Cfr. in questi Rendiconti (vol. XXI, serie 5ª, 1° sem., 1912, fasc. 4° e 5°) le due Note: *Contributo alla teoria matematica della dinamica economica*.

senso. Non vi sono oscillazioni di fenomeni stazionari.

Sembra che la circolazione della ricchezza sia un fenomeno di diffusione ⁽¹⁾. D'altra parte, è subito visto che le oscillazioni dei prezzi si avvicinano ad un fenomeno di vibrazione.

La distinzione tra fenomeni di diffusione e fenomeni di vibrazione nel campo economico, non è una distinzione *qualitativa*, ma una distinzione *quantitativa*. Cioè i fenomeni economici possono ordinarsi in una gamma, in cui agli estremi sono da una parte i prezzi delle varie merci, dall'altra, per esempio, il movimento commerciale.

10. Fenomeni di diffusione nella fisica presentano un carattere fondamentale della *irreversibilità*: i corpi caldi cedono calore ai freddi, ma non viceversa.

I fenomeni della diffusione nel campo economico non presentano il carattere della *irreversibilità*: la circolazione della ricchezza, per esempio, può procedere verso una maggiore concentrazione, come pure verso una minore concentrazione della ricchezza stessa. Vedremo al n. 13 la portata di questa differenza tra i fenomeni fisici e gli economici.

11. Secondo studi recentissimi, la meccanica razionale si distingue in *meccanica della ereditarietà* e *meccanica della non ereditarietà* ⁽²⁾. Secondo la meccanica della non ereditarietà, la posizione dei corpi in un dato istante è determinata unicamente dalle condizioni in un istante anteriore, preso come iniziale. Secondo la

La più elementare esperienza mostra che, nel maggior numero dei casi, a determinare un certo fenomeno economico, contribuisce tutta la storia di questo fenomeno. La dinamica economica è quindi, generalmente, una dinamica della *ereditarietà*.

Le teorie *deterministiche* riducono, in fondo, la dinamica economica

⁽¹⁾ Cfr. in Giornale degli Economisti, settembre 1912, l'articolo: *La distribuzione della ricchezza come fenomeno di diffusione*.

⁽²⁾ Picard, *La mécanique classique et ses approximations successives*, Rivista di scienza, vol. I, Bologna, 1907; Painlevé, *De la méthode dans les sciences*, Paris, Alcan, 1909; soprattutto Volterra, *L'évolution des idées fondamentales du calcul infinitésimal: l'application du calcul aux phénomènes d'hérédité* (Revue du Moi, mars-mai. 1912); *Sur les équations intégréo-différentielles et leurs applications* (Acta Matem., tomo XXXV, 1912; *Leçons sur les fonctions de lignes*, Paris, Gauthier Villars, 1913.

meccanica della ereditarietà, invece, a determinare la posizione in un dato istante contribuisce tutta la *storia* del sistema meccanico dall'istante iniziale all'istante che si considera.

12. *Meccanica statistica.* La più bella applicazione è quella relativa alla teoria cinetica dei gas. Fondandosi sopra i concetti classici di probabilità, Maxwell determina fin dal 1859 qual'è la più probabile distribuzione delle velocità delle varie molecole in un gas perfetto. Le recenti esperienze del Perrin hanno luminosamente confermato questa previsione. Per esse si conclude che la distribuzione delle velocità fra le varie molecole di un gas perfetto, è effetto del caso.

13. I concetti della meccanica statistica permettono di dare una spiegazione del fatto della irreversibilità dei fenomeni fisici di diffusione: non è che la reversibilità non possa prodursi, ma essa corrisponde ad una combinazione infinitamente poco probabile.

14. *Fenomeni naturali.* In concreto, i fenomeni fisici non si presentano isolati: gli effetti fisici interferiscono con gli effetti di altra natura (chimici, geologici, biologici ecc.) Per lo studio del fenomeno concreto occorre prima separare per astrazione, poi riunire in sintesi tutte queste varie parti.

e, più in generale, la dinamica sociale, alla dinamica della non ereditarietà: il che non è d'accordo coi risultati della esperienza.

La distribuzione della ricchezza in una società umana può essere studiata, assumendo come schema la distribuzione delle velocità in un gas perfetto ⁽¹⁾. Con un ragionamento analogo a quello di Maxwell, si deduce che, se la distribuzione della ricchezza fosse effetto del caso, se cioè gli uomini potessero diventare ricchi o poveri soltanto giuocando tra di loro a giuoco d'azzardo, la distribuzione della ricchezza avverrebbe secondo una curva esponenziale. Ciò non concorda con la esperienza, il Pareto avendo trovato per quella distribuzione un'altra curva. Quindi la distribuzione della ricchezza non è effetto del caso ⁽²⁾.

La distinzione tra i fenomeni di *diffusione della fisica e della economia* si riduce, quindi, in sostanza a questo: nei fenomeni dell'economia, la diffusione nell'uno e nell'altro verso corrisponde a due combinazioni, che sono ugualmente probabili.

Fenomeni sociali. Nei fenomeni sociali gli effetti economici interferiscono con effetti di altra natura (di diritto, morali, religiosi, ecc.). Per lo studio del fenomeno concreto occorre prima separare per astrazione, poi riunire in sintesi tutte queste varie parti.

⁽¹⁾ Cfr. G. Castelnuovo, *Antiche e moderne vedute sulle leggi naturali* (discorso pronunciato il 24 nov. 1913 per l'inaugurazione dell'Anno accademico della Univ. di Roma).

⁽²⁾ Il risultato, a cui così si perviene, era stato già posto in luce per altra via dal Pareto (loc. cit., vol. II, pp. 315 e segg.).

Matematica. — *Sur les fonctions permutables analytiques.*
Nota di JOSEPH PÉRÈS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sulle condizioni che definiscono assiomaticamente l'integrale.* Nota I di EMMA SCIOLETTE, presentata dal Socio V. VOLTERRA

Le condizioni che, secondo Lebesgue, definiscono l'integrale, sono:

$$\text{I.} \quad \int_a^b \{f(x) + \varphi(x)\} dx = \int_a^b f(x) dx + \int_a^b \varphi(x) dx.$$

II. Per $f(x) \geq 0$ e $b \geq a$,

$$\int_a^b f(x) dx \geq 0.$$

$$\text{III.} \quad \int_a^b f(x) dx = \int_{a+h}^{b+h} f(x-h) dx.$$

$$\text{IV.} \quad \int_a^b f(x) dx + \int_b^c f(x) dx = \int_a^c f(x) dx.$$

$$\text{V.} \quad \int_0^1 dx = 1.$$

VI. Se $f_n(x)$ tende crescendo verso $f(x)$ (funzione limitata), l'integrale di $f_n(x)$ tende verso quello di $f(x)$.

L'indipendenza delle prime cinque condizioni risulta evidente, nel tempo stesso che la portata, cioè lo scopo di ciascuna: è facile, infatti, costruire operazioni funzionali che soddisfano a un gruppo qualsiasi di esse e non a tutte. Non altrettanto evidente è l'indipendenza della condizione VI, e non altrettanto facile l'esame della sua portata effettiva: in particolare non si vede se e quale modificazione essa apporti al campo delle operazioni circoscritto con le prime cinque. Il Lebesgue ha messo in rilievo questa difficoltà in modo esplicito ⁽¹⁾, e ha richiamato l'attenzione dei matematici sull'interesse che vi sarebbe nel risolverla.

⁽¹⁾ Lebesgue, *Leçons sur l'intégration et la recherche des fonctions primitives*, Paris, Gauthier-Villars, 1904, cap. VII, pag. 99, nel testo e nella nota ⁽²⁾ in calce.

Ora, per quanto riguarda la compatibilità, i lavori del Lebesgue stesso permettono di dare una risposta affermativa, perchè gli integrali che egli insegna a costruire soddisfano a tutte le sei condizioni. Resta invece insoluita la questione dell'indipendenza. Per discuterla, occorre osservare che nell'enunciato della VI si debbono analizzare due parti:

α) un enunciato implicito che afferma l'esistenza dell'integrale della funzione limitata $f(x)$, limite di una successione monotona di funzioni $f_n(x)$, ciascuna limitata e integrabile ⁽¹⁾;

β) un altro enunciato esplicito che asserisce la validità della formula:

$$\lim_{n=\infty} \int_a^b f_n(x) dx = \int_a^b f(x) dx$$

sotto le stesse condizioni.

Il primo riguarda la delimitazione del campo delle funzioni a cui si applica l'operazione « integrale »; il secondo riguarda una proprietà dell'operazione.

Prendendo a considerare le due parti separatamente, mostrerò, in questa Nota che la parte α) è effettivamente indipendente. In una Nota successiva mostrerò, invece, che per la parte β), in un campo abbastanza esteso anche di là dal campo Riemanniano, la questione si risolve in favore della dipendenza.

Esaminare l'indipendenza della parte α), significa ricercare se esiste una operazione funzionale che soddisfi ai primi cinque postulati senza soddisfare la parte α) del postulato VI cioè tale che il suo campo di esistenza essendo *chiuso* rispetto ai primi cinque postulati (cioè l'applicazione della loro parte *esistenziale* non faccia esorbitare dal campo; per es. se il campo contiene due funzioni, contenga anche la loro somma, ecc.) non lo sia rispetto al postulato VI.

L'integrale di Riemann, risolve facilmente il quesito ⁽²⁾. Infatti la

⁽¹⁾ Anche nell'enunciato delle (I), (II), (III) e (IV) è inclusa la questione dell'esistenza; però essa ha, negli assiomi (I) e (IV), un tale carattere di necessità che non può essere dubbia l'interpretazione. E, per contro, la (II) è evidentemente condizionata alla esistenza, cioè si asserisce la non negatività dell'integrale, quando esso esiste. E similmente la proprietà (III) del trasporto non ha senso se non per le funzioni integrabili.

⁽²⁾ È appena necessario osservare che anche l'integrale di Cauchy (definito per le funzioni continue) e l'integrale di Dirichlet-Lipschitz (valevole per le funzioni che hanno per punti di discontinuità i punti di un insieme riducibile) sono operazioni funzionali che verificano i postulati I-V, e non soddisfano la parte α) del VI. Considerando anche l'integrale di Duhamel e Serret, definito come la funzione primitiva della funzione proposta, « se intendiamo per funzione primitiva quella che in ogni punto ha per derivata la funzione data », si ritorna a definire l'integrale delle funzioni continue, e si arriva alla stessa conclusione.

condizione di Arzelà ⁽¹⁾ necessaria e sufficiente affinchè una successione convergente qualunque di funzioni integrabili R, definite tutte in un intervallo, abbia per limite una funzione pure integrabile R, è la *quasi uniforme convergenza in generale*, cioè la quasi uniforme convergenza in tutto l'intervallo, diminuito di un numero *finito* d'intervalli parziali, la cui somma abbia una lunghezza arbitrariamente piccola. Adottando la locuzione già usata da Osgood, da Schoenflies, da Hobson, di convergenza uniforme in un punto, ed estendendola al caso della convergenza quasi uniforme, è possibile dire che la suddetta condizione equivale all'altra: « che i punti che « non sono di quasi uniforme convergenza debbono formare un insieme di « estensione nulla (misura nulla nel senso di Jordan) ». L'ipotesi che le singole funzioni $f_n(x)$ tendano, crescendo, verso il loro limite $f(x)$, permette di sostituire la convergenza uniforme a quella quasi uniforme, ed enunciare, quindi, come condizione necessaria e sufficiente per l'integrabilità Riemanniana di $f(x)$, la convergenza quasi uniforme, in generale, della successione; cioè, per quanto è stato detto prima, « ciascun punto dell'intervallo, eccetto, « al più, un insieme di estensione nulla, deve essere un punto di uniforme « convergenza ».

Col seguente esempio si vede che non ogni successione crescente di funzioni limitate integrabili R, convergente verso una funzione limitata, soddisfa a queste condizioni.

L'intervallo sia $(0,1)$ e la funzione generica sia così definita:

$$\left\{ \begin{array}{l} f_n(x) = 1 \quad \text{per } x = \frac{p}{q} \quad \text{con } q = 1, 2, \dots (n-1) \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{e } p < q \text{ e primo con } q \\ f_n(x) = 0 \quad \text{nel resto dell'intervallo.} \end{array} \right.$$

Essa soddisfa alla condizione di essere integrabile R, limitata e monotona rispetto a n . Ma non esiste alcun punto di uniforme convergenza della successione. La funzione limite

$$f(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x)$$

ha il valore uno per x razionale e il valore zero per x irrazionale, cioè è discontinua ovunque e non integrabile R.

Sarebbe poi facile trasformare questo esempio di successione non decrescente rispetto a n , in un altro di successione effettivamente crescente.

⁽¹⁾ Arzelà, Memorie e Note varie pubblicate nei Rendiconti dell'Accademia di Bologna e nei Rendiconti dei Lincei, dal 1882 al 1899, e riassunte nel lavoro: *Sulle funzioni* (Memorie della R. Accademia di Bologna, 1900, ser. V, vol. VIII, pp. 131-186 e pp. 701-744).

Da ciò si deduce che: « se una successione di funzioni appartenenti « tutte a una categoria che sia chiusa rispetto ai primi cinque postulati, « tende crescendo verso una funzione limite, questa funzione non appartiene « alla stessa categoria ». Quindi la parte α) del postulato VI può essere intesa nel seguente modo: una volta fissati, sia pure arbitrariamente, ma in accordo coi primi cinque postulati il significato dell'integrale e il campo delle funzioni integrabili, noi possiamo estendere il campo definendo che: ogni qualvolta una successione monotona di funzioni limitate, integrabili, ha per limite una funzione limitata, noi riguardiamo come integrale di questa il limite degli integrali delle funzioni date, sempre che esso esista e non conduca a contraddizioni; l'inesistenza delle quali, in un campo funzionale sufficientemente esteso, risulta, come già ho accennato, dalla considerazione di un ente, « l'integrale di Lebesgue », che si può definire costruttivamente per altra via, che coincide rispettivamente con gli integrali altrimenti definiti nei campi più limitati in cui questi esistono, e rispetto a cui il postulato VI vale illimitatamente.

Resta dunque dimostrato che, per quanto riguarda la parte α) del postulato VI, il quesito si risolve in favore della indipendenza.

Fisica. — *Misure di deviazione dei gravi.* Nota del dott. GIUSEPPE GIANFRANCESCHI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

L'uso della macchina di Atwood nello studio della deviazione dei gravi, proposto e seguito per il primo dal Hagen ⁽¹⁾, ha portato un progresso grande, nelle ricerche sperimentali del fenomeno, per la regolarità della caduta. Il metodo consiste sostanzialmente in questo: sostituire alla caduta libera del grave quella di un peso della macchina di Atwood. La regolarità della caduta diviene, così, grandissima rispetto a quella libera. Ciò è chiaro di per se stesso, ed è stato dimostrato dal fatto, perchè nelle esperienze del Hagen per la prima volta non si è avuto nessuno scartamento dalla deviazione orientale.

Il modo di osservazione seguito dallo stesso autore rende inoltre visibile il fenomeno anche quando si usufruisca soltanto di una piccola altezza. Se si dispone un canocchiale orizzontalmente col suo asse ottico nel piano del meridiano, e si osserva non già il peso, perchè non riesce visibile nella rapidità della caduta, ma il tratto di filo che immediatamente lo segue, si può apprezzarne con esattezza la posizione rispetto ad un reticolo dell'oculare. Allora, compiuta l'escursione del grave, si vede il filo oscillare pen-

⁽¹⁾ J. Hagen, *La rotation de la Terre: ses preuves mécaniques anciennes et nouvelles.* Appendice 2^a, pp. 29-47 (1912), Tipografia Vaticana.

dolarmente ogni volta che il peso, cadendo, abbia deviato in direzione normale al piano del meridiano. Dalla direzione della prima oscillazione si deduce il segno della deviazione stessa.

Se poi si richiede anche una determinazione quantitativa si può calcolare la posizione finale di equilibrio e misurare la distanza fra questa e la posizione primitiva del filo.

I vantaggi di questo metodo mi mossero a ripetere le esperienze. E poichè disponevo di un locale singolarmente adatto, ho potuto fare una determinazione quantitativa delle deviazioni. Ho seguito soltanto un modo di osservazione diverso da quello del Hagen, e che mi permettesse di conservare il documento di ciascuna esperienza, e di misurare contemporaneamente le deviazioni orientale e meridionale ciò che non era possibile con l'osservazione ottica.

Condizioni sperimentali.

Le esperienze furono eseguite all'Istituto Massimo di Roma dove, lungo il muro maestro della facciata secondaria, esiste un canale verticale alto circa 32 metri, con una superficie di sezione di circa due terzi di metro quadrato. Il canale non aveva che una piccola finestra che corrisponde in una delle sale adibite a gabinetto di fisica. Praticai alle due estremità le opportune aperture, fissando in alto la puleggia, e adattando la parte più bassa a sito di osservazione. La chiusura venne poi fatta in modo da evitare ogni possibile corrente d'aria.

Il metodo di osservazione consiste nel far colpire, dal peso che cade, un cartoncino bersaglio. Perciò, nella parte più bassa del canale, ad un metro e mezzo da terra, ho fissato nel muro una forte base circolare in legno. Nella parte centrale di questa è fissata una cornicetta metallica quadrata, entro cui si può chiudere un cartoncino di un decimetro quadrato di superficie. Nel centro di questo è stampato in litografia un quadratino millimetrato di un centimetro di lato. Il centro di questo quadratino corrisponde esattamente al piede della verticale abbassata dal punto di sospensione del grave. Al disotto del cartoncino, il legno della base è sostituito da un sughero. Il peso di forma cilindrica porta nella sua estremità inferiore una punta sottile d'acciaio che nella caduta fora il cartoncino e penetra nel sughero.

È inutile dire che la costruzione del peso cilindrico con la sua punta di acciaio richiede una estrema precisione. Su ciascun cartoncino colpito si segna, dopo ciascuna esperienza, la vera posizione del piede della verticale, per gli eventuali spostamenti. Si possono così determinare le coordinate del punto colpito rispetto all'origine, che è nel piede della verticale, e a due assi scelti, uno nella direzione del meridiano, e l'altro in quella perpendicolare. Per ciò la cornicetta metallica su cui si fissa il cartoncino è già orientata in modo che i suoi lati sono paralleli a quelle due direzioni.

L'esperienza procede dunque così. Nel primo istante il contrappeso è tenuto fermo nella sua posizione più bassa per mezzo di un filo fusibile, il peso nel suo punto più alto è vicino alla puleggia. Quando si è certi che tutto sia perfettamente fermo, e nel canale non siano correnti aeree sensibili, si manda una corrente elettrica nel filo che trattiene il contrappeso. Contemporaneamente si preme il bottone di un contasecondi per metterlo in movimento. Il contrappeso comincia a salire mentre il peso discende. Quanto questo giunge a colpire il bersaglio si ferma il contasecondi. Si ha così la durata di caduta. Allora si penetra nel canale, si dispone il peso in modo che sia libero di oscillare, mentre la punta di acciaio sfiora il cartoncino senza toccarlo. Se le oscillazioni pendolari del peso si osservano nelle due direzioni degli assi coordinati, si può determinare con molta precisione quale è la sua posizione di equilibrio rispetto al reticolato centrale del bersaglio. Fatto questo si ritira il bersaglio, ci si scrivono sopra le coordinate del piede del filo a piombo, e l'ora dell'esperienza, si sostituisce con un nuovo cartoncino e si solleva di nuovo il peso. Così tutto è pronto per una nuova esperienza, che però non può farsi se non dopo un tempo sufficiente perchè tutto resti di nuovo perfettamente fermo.

Costanti delle esperienze.

L'altezza di caduta, calcolata nella distanza dal peso al cartoncino-bersaglio, era di m. 30,39. La durata di caduta, che si mantenne costante in tutte le esperienze era di 8^s,35.

Le altre grandezze che interessavano erano le seguenti:

Peso del grave	gr. 49,785
" " contrappeso	" 30,160
" " filo per un metro.	" 0,189
" della puleggia	" 93,0

Per la posizione geografica, la latitudine dell'Istituto Massimo è

$$\varphi = 41^{\circ},54'.$$

Risultati sperimentali.

Dal 26 giugno al 2 agosto di quest'anno potetti eseguire 175 prove, rappresentate da 175 bersagli. Questi bersagli sono tutti i cartoncini colpiti in questo periodo di tempo, nessuno escluso. Le esperienze venivano fatte di preferenza in questi quattro tempi: al levare del sole, al mezzogiorno, al tramonto, e quando il sole era sotto l'orizzonte da qualche ora. Furono fatte due serie di prove: la prima disponendo il piano della puleggia nel piano del meridiano, la seconda nel piano normale. Ciò, naturalmente, per verificare se quella direzione influiva nella deviazione. La prima serie com-

prende 150 bersagli, la seconda soltanto 25 perchè si vide che non si aveva influenza sensibile.

La posizione del punto colpito veniva calcolata fino al decimo di millimetro o al mezzo decimo, altrettanto dicasi per la posizione del piede della verticale. Le deviazioni erano così date e segnate su ciascun cartoncino in millimetri e decimi di millimetro. Nei calcoli dovetti però introdurre una correzione, dovuta ad una erronea determinazione del meridiano, e così nelle tabelle complete le deviazioni furono scritte anche con i centesimi di millimetro.

I risultati delle 175 prove si possono riassumere come nelle due tabelle seguenti:

Deviazione orientale $+y$ verso Est.

Deviazioni in mm.	+1.1	+1.4	+1.5	+1.6	+1.7	+1.8	+1.9	+2.0	+2.1	+2.2	+2.3	+2.4
Numeri dei bersagli	1	3	6	6	21	49	43	22	11	7	4	2

Deviazione meridionale $+x$ verso Sud.

Deviazioni in mm.	-0.5	-0.4	-0.3	0.2	-0.1	0.0	+0.1	+0.2	+0.3
Numero dei bersagli	3	3	8	22	32	60	31	10	6

Si può anche dire che tutte le 175 prove, eccetto una che ha una deviazione orientale minima di mm. 1.14, sono rappresentate da punti contenuti in un rettangolo di $^{11}/_{10}$ di millimetro di lato nel senso delle y , e di $^9/_{10}$ nel senso delle x .

I risultati complessivi sono i seguenti ⁽¹⁾:

deviazione Est:

media della 1^a serie (150 prove) = $+1.866$ mm.

" " 2^a " (25 prove) = $+1.867$ "

media totale di 175 prove = $+1.866$ mm.;

deviazione Sud:

media della 1^a serie (150 prove) = -0.028 mm.

" " 2^a " (25 prove) = -0.064 "

media totale di 175 prove = -0.033 mm.

(¹) Il resoconto completo delle esperienze sarà pubblicato nel *Nuovo Cimento*.

La determinazione degli errori probabili ha dato questi risultati:

deviazione Est:

$$[vv] = 6.1026 \quad \text{errore probabile della media } \pm 0.0142 \text{ mm.};$$

deviazione Sud:

$$[vv] = 3.2969 \quad \text{errore probabile della media } \pm 0.0104 \text{ mm.}$$

I valori dati dunque dalle esperienze, sono:

$$\begin{array}{ll} \text{deviazione orientale} & \text{mm. } 1.866 \pm 0.014 \\ \text{" settentrionale} & \text{" } 0.033 \pm 0.010 \end{array}$$

Valori teorici delle deviazioni.

La teoria della caduta libera dei gravi, data da Gauss e da Laplace, è ancora quella che fino ad oggi è la più vera, quantunque non sia che una soluzione approssimata del problema. Sono note le equazioni differenziali del Gauss per il moto relativo di un punto sulla superficie della terra. Se si stabilisce una terna di assi con l'origine nella posizione iniziale del grave, con l'asse z diretto verso lo zenith, l'asse x nel piano del meridiano, e positivo verso l'equatore, l'asse y verso Est, le equazioni del moto hanno la forma

$$\begin{aligned} x'' &= 2\omega \sin \varphi \cdot y' \\ y'' &= -2\omega (\sin \varphi \cdot x' + \cos \varphi \cdot z') \\ z'' &= 2\omega \cos \varphi \cdot y' - g, \end{aligned}$$

dove ω è la velocità angolare della terra, φ la latitudine geografica del luogo di osservazione, e g l'accelerazione di gravità. In queste equazioni sono trascurate le potenze di ω superiori alla prima. Con questo stesso criterio di approssimazione, e di più supponendo g costante e facendo nulle le costanti di integrazione il sistema di soluzione delle equazioni date prende la forma

$$\begin{aligned} x &= 0 \\ y &= \frac{1}{3} \omega \cos \varphi \cdot g t^3 \\ z &= -\frac{1}{2} g t^2. \end{aligned}$$

Il Gauss calcola anche l'influenza della resistenza dell'aria, ma questi termini costituiscono una correzione che è sempre inferiore alla precisione sperimentale.

Applicando queste formole al caso delle esperienze presenti, nella ipotesi della caduta libera si avrebbe, per una durata t di caduta libera eguale a 2^s.49 corrispondente all'altezza di m. 30.4,

$$y = \text{mm. } 2.738$$

$$x = 0.$$

Per il caso della macchina di Atwood le formole sono state date dal Hagen seguendo il criterio adoperato dal Binet nel problema del pendolo conico.

Le equazioni differenziali in questo caso, scritte con i soliti criterii di approssimazione, prendono la forma

$$x'' = (g - \gamma) \frac{x}{z}$$

$$y'' = -2\omega \cos \varphi \cdot z' + (g - \gamma) \frac{y}{z}$$

$$z'' = -\gamma.$$

nelle quali, come apparisce dalla 3^a, γ rappresenta l'accelerazione di caduta ridotta nella macchina di Atwood.

Se in queste equazioni si suppone γ costante, e si fanno nulle, al solito, le costanti di integrazione, si ottiene il sistema di soluzioni seguente:

$$x = 0$$

$$y = \frac{\gamma^2}{2\gamma + g} \omega \cos \varphi \cdot t^3$$

$$z = -\frac{1}{2} \gamma t^2.$$

La costanza di γ bisogna ottenerla con un artificio sperimentale, oppure introducendo per essa nella equazioni un valore medio dell'accelerazione che nella macchina di Atwood è una funzione dell'altezza.

Nel caso presente, il valore medio di γ , ottenuto simultaneamente con artificio sperimentale e con un valore medio conforme alla definizione di accelerazione media, è risultato

$$\gamma = \text{m. } 0.872.$$

Se introduciamo questo valore e quello della durata di caduta, $t = 8^{\text{s}}.35$, nelle formole del Hagen, si ottiene

$$x = 0$$

$$y = \text{mm. } 2.081.$$

I valori sperimentali davano invece

$$x = -0.033 \pm 0.010$$

$$y = 1.866 \pm 0.014.$$

La discordanza tra i valori teorici e gli sperimentali è senza dubbio superiore ai concetti di approssimazione seguiti dal Gauss.

Può interessare il confronto di questi risultati con quelli degli sperimentatori precedenti. Nella tabella seguente sono perciò riferiti i valori trovati da altri, scegliendo fra gli sperimentatori anteriori al 1900 soltanto i più importanti.

SPERIMENTATORI	Altezza di caduta	DEVIAZIONE EST			DEVIAZIONE SUD		
		Dev. sper.	Dev. teor.	Errore probabile	Dev. sper.	Dev. teor.	Errore probabile
Guglielmini, Bologna (1790)	m 29,3	mm + 4.51	—	—	mm 0	—	—
Guglielmini, Bologna (1791)	78.3	+18.89	10.83	—	+11.89	0	—
Benzenberg, Hamburg (1802)	76.3	+ 9.0	8.51	—	+ 3.4	0	—
Benzenberg, Schlebusch (1804)	85.1	+11.5	—	—	— 0.11	0	—
Reich, Freiburg (1831)	158.5	+28.4	27.5	—	+ 4.4	0	—
Hall, Cambridge M. (1902)	23.0	+ 1.5	1.77	± 0.05	+ 0.05	0	± 0.04
Hagen, Roma (1912)	23.0	+ 0.899	0.889	± 0.027	+ 0.01	0	± 0.027
G. G., Roma (1913)	30.4	+ 1.866	2.081	± 0.014	— 0.033	0	± 0.010

Le deviazioni teoriche sono calcolate qui secondo le formole di Gauss per la caduta libera e secondo le modificazioni del Hagen per la macchina di Atwood.

Nell'agosto passato, il Woodward ⁽¹⁾ ha dato una soluzione nuova del problema, tenendo conto di tutto ciò che era stato trascurato fin qui, e cioè: della forma del campo gravitazionale, dei termini con ω alla 2^a potenza, e della distinzione tra latitudine geografica e geocentrica. I risultati a cui giunge si possono riassumere così:

la deviazione orientale è, a meno di piccole correzioni, quella stessa che vien data dalle formole classiche di Gauss, Laplace e Poisson;

la deviazione in direzione parallela al meridiano avviene sempre verso il polo della terra che è più vicino, e non verso l'equatore, ed essa è sempre una parte sensibile della deviazione orientale.

(¹) R. S. Woodward, *The orbits of freely falling Bodies*. T. Astron. J., n. 651-652, agosto (1913).

Così per esempio, nel caso di un'altezza di caduta di 490 metri, egli calcola le seguenti deviazioni:

$$\begin{aligned}y &= + \text{ cm. } 16.85 \\x &= - \text{ " } 3.03 .\end{aligned}$$

Applicando le formole del Woodward alle esperienze presenti, supponendo la caduta libera, e, per semplicità supponendo fatte le esperienze alla latitudine di 45° , si avrebbe

$$\begin{aligned}y &= \text{ mm. } 2.74 \\x &= \text{ " } - 2.55 .\end{aligned}$$

e cioè la deviazione orientale è quella stessa che si ottiene con la formola di Gauss, e, per l'altra, la deviazione è settentrionale e dello stesso ordine di grandezza della deviazione orientale.

Questi risultati farebbero dubitare della bontà della teoria del Woodward che pure apparisce la più completa di quante ne siano date dopo la teoria classica.

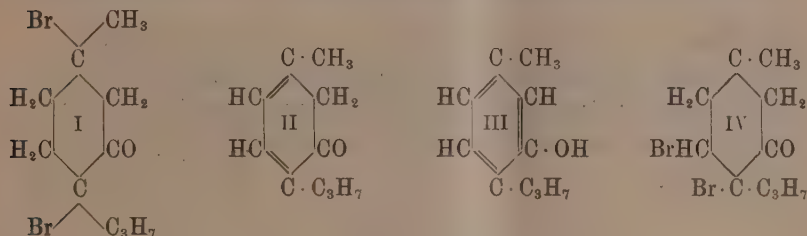
Possiamo dunque concludere che è ancora la teoria di Gauss che rappresenta meglio il fenomeno sperimentale; la coincidenza però non è ancora soddisfacente.

Meteorologia. — Nevosità relativa e frequenza relativa della neve nelle Alpi settentrionali. Nota di V. MONTI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

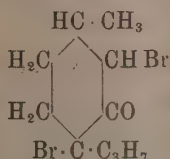
Chimica. — *La struttura del dibromomentone e una nuova sintesi della buccocanfora* ⁽¹⁾. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il bibromomentone, ottenuto per la prima volta da Beckman e Eickelberg ⁽²⁾ ebbe dagli autori la formola I, come quella che spiegava assai pianamente la sua trasformazione in timolo (III), per riscaldamento con chinolina:



Beckman e Eickelberg tentarono invano di isolare il composto intermedio (II); e, del resto, oggi si dubita dell'esistenza di chetoni aliciclici con due doppi legami nel nucleo ⁽³⁾. D'altra parte, più di recente, Wallach e Steindorff ⁽⁴⁾ hanno trovato che anche dal dibromomentenone, al quale spetta sicuramente la formola IV, sottraendo acido bromidrico, si giunge a timolo. Per tanto, la suddetta dimostrazione, accolta in qualche trattato ⁽⁵⁾, non era esauriente.

A seconda delle ricerche, che formano oggetto di questa Nota, il bibromomentone sarebbe un 2-4-bibromo-3-mentanone.



La posizione dell'atomo di bromo in 4 ci risulta dal fatto che, introducendo un secondo atomo di bromo nel 4-monobromo-mentone ottenuto da

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Istituto di studi superiori in Firenze.

⁽²⁾ Berichte 29, 418 [1896].

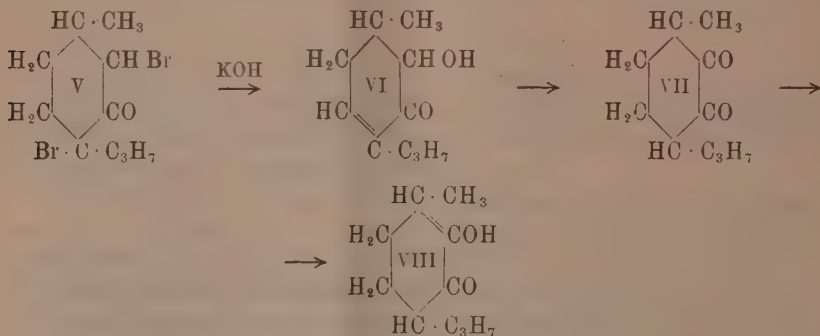
⁽³⁾ Ibid., 34, 41 [1901].

⁽⁴⁾ Centralblatt, 1903, II, 1373.

⁽⁵⁾ Chemie der alicyclischen Verb. von Ossian Aschan, pag. 660. Braunschweig, 1905.

Kötz ⁽¹⁾ facendo agire i vapori dell'alogeno sul chetone senza impiego di solvente, siamo pervenuti al medesimo composto che Beckman e Eickelberg hanno preparato facendo gocciolare il bromo nella soluzione cloroformica del mentone

La posizione del secondo atomo di bromo l'abbiamo fissata nel carbonio 2, avendo osservato che il bibromentone, dibattuto a temperatura ordinaria con soluzione acquosa al 2.5 % di idrato potassico, si trasforma in buccocanfora o diosfenol, per il quale Semmler e Mac Kenzie ⁽²⁾ hanno dimostrato la formola VIII. La sintesi di tale componente dell'essenza delle foglie di bucco ⁽³⁾ (Barosma o Diosma crestatata), si può quindi rappresentare



Gli alcali sottraggono l'atomo di bromo in 4. come idracido, e sostituiscono un ossidrilico a quello in 2. Il cheto-alcool non saturo VI, che così prende origine, per trasposizione molecolare, si cambia nel dichetone saturo VII. Quest'ultimo composto fu preparato da Martine ⁽⁴⁾, ossidando il benzilidenmentone; e, secondo Semmler e Mac Kenzie (loc. cit.), si trasforma facilmente in buccocanfora.

PREPARAZIONE DEL BIBROMOMENTONE DI BECKMANN E EICKELBERG DAL 4-MONOBROMO-MENTONE ⁽⁵⁾.

Si diluisce quest'ultimo composto, che con il rendimento di circa il 40 % si ottiene col processo di Kötz e Götz ⁽⁶⁾, in quattro volte il suo peso di cloroformio e si aggiunge la quantità equimolecolare di bromo. Indi si aggiunge etere, si lava la soluzione con acqua e con soda, e si lasciano

⁽¹⁾ Ann., 379, 1 [1911].

⁽²⁾ Berichte, 39, 1158 [1906].

⁽³⁾ Letteratura cfr. ivi e Kondakow, Chem. Zeit., 30, 1090 [1906].

⁽⁴⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [8], 3, 49 (1904).

⁽⁵⁾ Ringrazio la Ditta Schimmel di Miltitz per il dono di mentone, che assai corsemente mi ha fatto.

⁽⁶⁾ Ann. 358, 195 (1908).

liberamente evaporare i solventi. Rimane un olio, che però in breve cristallizza. Il prodotto si ha puro per mezzo di una cristallizzazione dall'alcool bollente: aghi bianchi lucenti, fus. a 78-80°, anche se mescolati con il composto preparato secondo Beckman e Eickelberg.

Con buon rendimento si ottiene bibromomentone anche facendo arrivare i vapori dell'alogeno, mescolati con aria, direttamente nel chetone.

AZIONE DELLA POTASSA ACQUOSA SUL BIBROMOMENTONE.
BUCCOCANFORA.

Si agita il bibromomentone, ben polverizzato, con una soluzione acquosa al 2,5 % di idrato potassico, sino a che sia tutto disciolto. Saturando, allora, il liquido con anidride carbonica, si separa una sostanza bianca aghiforme, di grato odore ⁽¹⁾. Purificata, mediante cristallizzazione dall'alcool, fonde a 84°, e dà, all'analisi,

gr. 0,1482: CO₂ gr. 0,3869; H₂O gr. 0,1325.

	Trovato %	Calcolato per C ₁₀ H ₁₆ O ₃
C	71,20	71,36
H	9,90	9,60

La sua soluzione alcoolica, trattata con cloruro ferrico, si colora in verde per qualche istante. Il composto, per diretto confronto, risulta identico alla buccocanfora. Esprimiamo qui la nostra viva riconoscenza al sig. prof. F. W. Semmler di Breslau per il campione di tale sostanza che gentilmente ci ha fornito. Abbiamo anche constatato alcuni dei risultati ottenuti dagli autori che hanno studiato la buccocanfora naturale. Così, nell'ossidazione con permanganato si è avuto l'acido C₁₀H₁₄O₃ descritto da Semmler e Mac Kenzie ⁽²⁾.

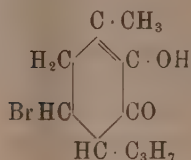
Ne abbiamo preparato il semicarbazone, che cristallizza dall'alcool in mammelloncini bianchi, i quali, alla luce, ingialliscono; fondono, con decomposizione, a 219-220°. Inoltre, riscaldando la buccocanfora sintetica in soluzione acquosa di idrato potassico al 2,5 %, siamo pervenuti allo stesso acido C₁₀H₁₈O₃ ottenuto da Shimoyama ⁽³⁾ e da Semmler e Mac Kenzie rispettivamente facendo bollire, ovvero riscaldando in tubo chiuso, a 150°, la buccocanfora con potassa alcoolica.

⁽¹⁾ Nelle acque madri rimangono, fra altro, un composto in grossi prismi trasparenti, fus. verso 85°, e un acido carbonilico.

⁽²⁾ Berichte, 39, 1158 [1906].

⁽³⁾ Chem. Zeit. [1888], 167.

MONOBROMO-BUCCOCANFORA.



Per azione del bromo sulla buccocanfora naturale, Shimoyama ottenne un derivato bibromurato di sostituzione, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$; Semmler e Mac Kenzie confermarono tale risultato. Un derivato monobromurato si può preparare come segue:

Un grammo di buccocanfora si scioglie in pochi c. c. di cloroformio; indi si aggiungono, a poco a poco, gr. 0,95 (una mol.) di bromo, sciolto anche esso in cloroformio. Il bromo viene tosto assorbito, e si sviluppa acido bromidrico. Terminata la reazione, si scaccia il solvente e si fa essiccare su acido solforico il residuo solido giallognolo. Questo si purifica per cristallizzazione dall'etere di petrolio: tavolette rombiche o esagonali, incolori, trasparenti, che fondono a 85° .

gr. 0,1920; CO_2 gr. 0,3405; H_2O gr. 0,1130.

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	48,36	48,56
H	6,53	6,15

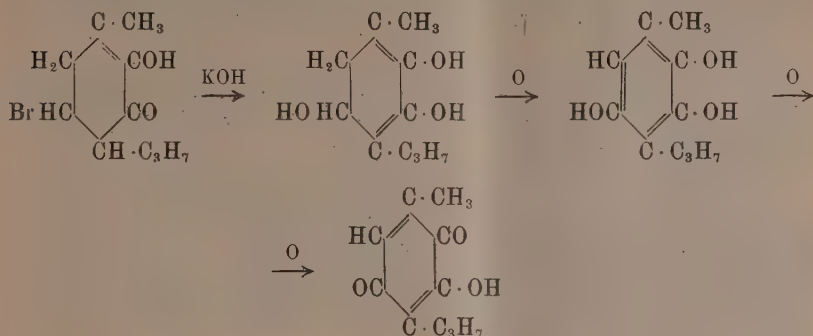
Il composto è solubilissimo nell'alcool o nell'etere. Non è molto stabile, e, con il tempo, diviene un liquido denso.

Trasformazione in ossitimochinone. — La monobromobuccocanfora con idrato potassico acquoso al 2% fornisce una soluzione di colore rosso vinoso. Acidificando questa, filtrando e facendo passare il vapore d'acqua nel liquido filtrato, distilla una sostanza che cristallizza in foglioline giallo-arancio, che non contengono bromo e fondono a 174° . Per riscaldamento, la sostanza si colora in rosso-scarlatto e sublima in cristalli a forma di lancia. In base a tali caratteri, si riconosce come ossitimochinone (¹).

Attribuendo alla bromobuccocanfora la formola soprascritta, la reazione precedente, in cui, come appare, oltre alla sostituzione di un ossidril al-

(¹) Costanjen, Journ. f. prakt. [3], 57 (1871).

l'atomo di bromo è avvenuta un'ossidazione, si può rappresentare:



Acetilazione della bromobuccocanfora. — Questa sostanza, riscaldata con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso, oltre ad acetilarsi, cede una molecola di acido bromidrico. Il prodotto della reazione cristallizza dall'etere di petrolio in prismetti incolori o leggermente gialli, con il punto di fusione a 106-107°.

gr. 0,1864: CO₂ gr. 0,4701; H₂O gr. 0,1277.

	Trovato %	Calcolato per C ₁₂ H ₁₆ O ₃
C	68,78	69,17
H	7,62	7,66

Il composto si discioglie in idrato di potassio, con colorazione rosso-vinosa.

AZIONE DI ALCUNE AMINE SOPRA IL DIBROMOMENTONE.

Un atomo di bromo del dibromomentone può essere sostituito dai radicali delle basi aminiche. La reazione è paragonabile a quella tra le ossime >CX.C=NOH (X = Cl, Br, NO₃) e le basi medesime.

L'anilide C₁₀H₁₆BrO.NH.C₆H₅ si ottiene riscaldando per circa mezzora un miscuglio di una mol. di dibromomentone e due mol. di anilina alla temperatura di 100°. Se si riscalda a temperatura superiore, i due atomi dell'alogeno vengono sottratti come idracido, e si forma timolo.

L'anilide cristallizza dall'alcool, in cui si discioglie all'ebollizione, in prismetti di color giallo citrino. È insolubile negli acidi diluiti. Riscaldata in tubicino, verso 190° comincia a rammollire; a 195° forma un liquido denso, nel quale, continuando a riscaldare, si separa sostanza solida. Spezzando il tubicino, si sente nettamente l'odore del timolo: e, lavando con acqua il prodotto della decomposizione, si può dimostrare la presenza del bromo con nitrato d'argento e dell'anilina con cloruro di calce. Con il riscaldamento,

quindi, l'anilide, come molti composti alogenati, cede acido bromidrico, e questo distacca anilina. Invece di un chetone con due doppî legami, si forma il timolo, suo isomero.

p. Tolulide $C_{10}H_{16}BrO.NH.C_6H_4.CH_3$. — Aghi giallo-chiaro, dall'alcool. Bromo trovato % 23,5, calcolato 23,6. Per riscaldamento si decompone analogamente all'anilide.

Piperide $C_{10}H_{16}BrO.NC_5H_{10}$. — Si forma, con sviluppo di calore, mescolando il dibromomentone, polverizzato, con la quantità doppio molecolare di piperidina. Cristallizza dall'etere in grandi prismi incolori, trasparenti, fusibili a 127-129°. Bromo trovato % 25,06, calcolato 25,20. Mentre i due derivati aminici sopradescritti si conservano inalterati, la piperide si altera in breve tempo.

β. Idrossilamina $C_{10}H_{16}BrO.NH.OH$. — L'azione dell'idrossilamina sul dibromomentone era già stata sperimentata da Beckman e Eickelberg ⁽¹⁾, però con risultato diverso da quello che esporremo. Gli autori hanno trovato che il carbonile reagisce con la base, e uno degli atomi di bromo viene sostituito dall'ossidril; si forma, cioè, un'ossima-alcool $C_{10}H_{16}Br(OH):N.OH$. Insieme con questo composto, noi abbiamo rinvenuto anche il derivato idrossilaminico isomerico.

Gr. 3 di dibromomentone, gr. 0,70 (1 mol.) di cloridrato d'idrossilamina e gr. 0,8 (1 mol.) di bicarbonato sodico si lasciano assieme per 12 ore in cc. 30 di alcool a 90°. Poi si filtra e si distilla la maggior parte del solvente. Il residuo si riprende con acqua ed etere. La soluzione eterea si dibatte più volte con acido cloridrico diluito; indi si concentra. Dal residuo, con il tempo, si separano bibromomentone inalterato e una sostanza in aghi bianchi lucenti, fusibili a 65°, che, per ora, non è stata studiata.

Dalle soluzioni cloridriche, neutralizzando con soda, precipita una sostanza solida bianca. Si scioglie nell'alcool bollente, e con il raffreddamento e la lenta concentrazione, si depongono in cristalli incolori lucenti, a base di rombo o d'esagono, i quali fondono a 158°-160°. Bromo trovato % 30,2; calcolato per $C_{10}H_{18}O_2NBr$: 30,3.

Il composto è solubile negli acidi diluiti, insolubile negli idrati alcalini. Riduce a caldo il liquido di Fehling; reagisce con l'acido nitroso, fornendo un'isonitrammina. Si comporta, quindi, come una β-idrossilamina.

Le soluzioni alcooliche, da cui quest'ultima si è separata, a poco a poco abbandonano un olio rossastro, e da questo, assai lentamente, si depongono cristalli prismatici trasparenti, che fondono a 140°. Il nuovo composto contiene bromo e azoto. All'opposto di quello descritto innanzi, è solubile negli idrati alcalini, insolubile negli acidi diluiti, e riduce il liquido di Fehling solamente dopo idrolisi. Per tali proprietà si manifesta come l'ossima-alcool descritta da Beckmann e Eickelberg.

⁽¹⁾ loc. cit.

Isonitramina $C_{10}H_{16}BrO.N_2O_2H$. — Gr. 1 della β -idrossilammina si disciolgono nell'acido cloridrico; si raffredda con ghiaccio la soluzione, facendovi gocciolare quella di gr. 0,26 (1 mol.) di nitrito sodico. Precipita una sostanza pastosa, colorata leggermente in azzurro, che in parte si scioglie in carbonato di sodio. Ciò che rimane indietro, con il tempo, fornisce cristalli incolore, che fondono a 95° , contengono bromo e azoto e sono insolubili sia negli acidi, sia negli idrati alcalini diluiti. Data la loro esigua quantità, non ne abbiamo continuato lo studio.

Dalla soluzione sodica rammentata, per mezzo degli acidi, precipita un composto in lunghi aghi bianchi. Esso è l'isonitrammina, e, come altre congeneri, è alquanto instabile. Tenuto sotto una campana, si cambia rapidamente in un olio, sviluppando gas; ciò che non avviene lasciandolo all'aperto. Probabilmente ⁽¹⁾ nel primo caso la decomposizione profonda è dovuta all'accumularsi di vapori nitrosi ceduti dall'isonitrammina, i quali, nel secondo caso, si disperdono. Il composto, riscaldato, verso 35° si decompone esplosivamente, sviluppando vapori rossi e lasciando un liquido azzurro, che ben tosto si decolora. A motivo di tale decomponibilità, una combustione dette $C\%$ 41,9 e H 6,7, invece di 40,8 e 5,8 calcolati per $C_{10}H_{17}N_2O_3Br$.

L'isonitrammina, riscaldata leggermente in soluzione d'idrato potassico, si trasforma in buccocanfora.

Ringrazio il laureando sig. G. Ogier che in queste ricerche mi ha validamente coadiuvato.

In una prossima Nota si descriverà il comportamento del dibromotetraidrocervone.

Chimica. — *Sulla riduzione delle aldeidi ad α -glicoli*. Nota di R. CIUSA e A. MILANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Sulle proprietà dell'iodio come solvente crioscopico*. Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica fisica. — *La cianamide quale solvente crioscopico*. Nota di M. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

⁽¹⁾ Cfr. il comportamento dell'isonitrammina del pulegone. Cusmano, Gazz. ch., 39, II, 453 [1909].

Chimica. — *Sul Lapaconone*. Nota IV di C. MANUELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica fisica. — *Su l'indice di rifrazione dei miscugli binari*. (Replica al sig. Schweser). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche* ⁽¹⁾. Nota II di M. PADOA e B. FORESTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nello studio della velocità di reazioni fotochimiche è stato verificato che l'espressione

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

valida per reazioni mono molecolari che avvengono nell'oscurità, dev'essere modificata nella

$$\frac{dx}{dt} = kI(a - x),$$

in cui I è l'intensità luminosa.

Nel caso in cui si possa realizzare un equilibrio omogeneo fra una reazione fotochimica ed una reazione inversa che avvenga nell'oscurità, potremo scrivere l'equazione

$$k_1 I(a - x) = k_2 x$$

quando ambedue le reazioni siano unimolecolari.

Passando in modo speciale a considerare le trasformazioni fototropiche, uno di noi con T. Minganti ⁽²⁾ ha potuto verificare che, per lo meno in qualche caso, la velocità di coloramento corrisponde ad una reazione monomolecolare, che segue l'equazione

$$\frac{dx}{dt} = k_1 I(1 - x),$$

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1913, II.

e quella di scoloramento segue la

$$\frac{dx}{dt} = k_2(1 - x)^2$$

caratteristica d'una reazione bimolecolare, per cui l'equilibrio in questo caso è rappresentato dalla

$$k_1 I(1 - x) = k_2 x^2.$$

Si è anche osservato che la prima reazione è caratterizzata da coefficienti di temperatura di poco superiori all'unità, come tutte le altre reazioni fotochimiche, e che la seconda presenta coefficienti di temperatura più elevati; chiamando con δ e \mathcal{A} gli incrementi subiti da k_1 o k_2 con un'elevazione di temperatura di 10° , avremo un secondo stato di equilibrio caratterizzato dalla

$$(k_1 + \delta) I_1(1 - x) = (k_2 + \mathcal{A}) x^2,$$

in cui la quantità relativa delle due forme è mantenuta invariata: perchè ciò avvenga, notoriamente occorre accrescere l'intensità luminosa ⁽¹⁾ e portarla ad un valore $I_1 > I$. Ora, dividendo membro a membro le due equazioni precedenti, avremo

$$\frac{k_1}{k_1 + \delta} \frac{I}{I_1} = \frac{k_2}{k_2 + \mathcal{A}} \quad \text{da cui} \quad \frac{I_1}{I} = \frac{k_2 + \mathcal{A}}{k_2} \frac{k_1}{k_1 + \delta},$$

la quale significa che *il rapporto delle intensità di luce occorrenti per mantenere in una sostanza fototropa la stessa colorazione a due temperature differenti di 10° , è uguale al rapporto fra il coefficiente di temperatura della reazione di coloramento e quello della reazione inversa.*

Abbiamo creduto interessante verificare sperimentalmente questa proposizione, per dare una ulteriore conferma della validità delle leggi dell'azione di massa e dell'azione fotochimica nelle trasformazioni fototropiche.

Naturalmente, per una tale verifica non occorre conoscere le quantità relative delle due modificazioni: bastava fissare una tinta campione, la quale rappresentava un certo stato d'equilibrio, che si cercava di raggiungere variando a piacere la temperatura e opportunamente l'intensità di luce. Il controllo e la variazione della temperatura si ottennero introducendo la sostanza fototropa in una piccola stufa ad aria calda; detta sostanza veniva distesa, stemperandola con alcool, su una piastrina piana, e per mantenere piana ed unita la superficie sensibile, la si ricopriva con una lastrina di vetro sottile; l'alcool a poco a poco evaporava e la lastrina di vetro rimaneva aderente allo strato. La piastrina era portata da un'asta fissata con un tappo ad un'apertura della stufa; di fronte alla posizione occupata

(¹) H. Stobbe, Liebigs Annalen, 359, 17-18.

dalla piastrina era praticata nella stufa un'altra apertura, chiusa con una lastra di vetro destinata sia ad impedire una comunicazione con l'aria esterna, sia a trattenere la maggior parte dei raggi calorifici del sole, che era adoperato come mezzo illuminante. La lampada a vapore di mercurio si mostrò infatti insufficiente per stabilire con bastante prontezza gli stati di equilibrio, e d'altra parte il suo impiego, per varie ragioni, poteva condurre nelle nostre condizioni d'esperienza ad errori più grandi.

La luce del sole veniva proiettata nell'interno della stufa per riflessione, con uno specchio piano; si aveva cura che i raggi solari cadessero sulla superficie sensibile in fascio normale ad un piano fissato.

L'intensità della luce si poteva far variare agevolmente ed in misura nota inclinando in vario modo la lastra sensibile rispetto a quel piano, e misurando l'angolo d'inclinazione per mezzo di un indice fissato all'asta che sosteneva la lastra, indice che scorreva sopra una graduazione esterna alla stufa. Il coseno di quest'angolo rappresenta il valore dell'intensità della luce, se si prende per unità l'intensità con luce normale al piano fissato. Tutto ciò vale, ben inteso, considerando come costante la intensità della luce solare nell'intervallo di tempo che dura l'esperienza, ciò che si può fare senza grave errore.

Noi abbiamo adoperato due sostanze in queste esperienze: la saliciliden- β -naftilamina e il fenilidrazone della benzaldeide, delle quali conoscevamo, per le precedenti esperienze, i coefficienti di temperatura relativi alla fototropia.

Per la prima, si ha un coefficiente di scoloramento uguale a 2 ed uno di coloramento uguale a 1,4 circa e si doveva dunque trovare

$$\frac{I_1}{I} = \frac{2}{1,4} = 1,42.$$

Nello specchio seguente sono riuniti i risultati ottenuti:

Temperature	Angoli	$\frac{I_1}{I}$	Valore medio
I	80°	20°	$\frac{\cos 25^\circ}{\cos 70^\circ} = 1,38^3$
		$\frac{\cos 60^\circ}{\cos 70^\circ} = 1,46$	
	90°	30°	
		$\frac{\cos 45^\circ}{\cos 60^\circ} = 1,41$	
	100°	45°	$\frac{\cos 25^\circ}{\cos 70^\circ} = 1,38^3$
		$\frac{\cos 25^\circ}{\cos 45^\circ} = 1,29$	
II	70°	15°	$\frac{\cos 40^\circ}{\cos 75^\circ} = 1,43^3$
	100°	50°	

I valori medi qui riportati, sono calcolati su intervalli di 30° e quindi i loro valori sono le terze potenze di quelli relativi ad un salto di soli 10°. La media generale risulta uguale a 1,405, in buon accordo con quella calcolata.

Per il fenilidrazione della benzaldeide i due coefficienti sono rispettivamente 1,7 e 1,06 e quindi $\frac{I_1}{I} = 1,60$.

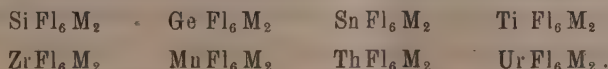
I nostri risultati sono i seguenti:

Temperature	Angoli	$\frac{I_1}{I}$
62°	10°	
72°	18°	$\frac{\cos 72^\circ}{\cos 80^\circ} = 1,7$
82°	33°	$\frac{\cos 57^\circ}{\cos 72^\circ} = 1,7$

Anche qui la concordanza fra il rapporto trovato in base ai coefficienti di temperatura e quello derivante dalle misure dirette, è soddisfacente.

Chimica. — *Sulla preparazione del fluomanganito potassico* ⁽¹⁾.
Nota di I. BELLUCCI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Insieme col silicio, sono finora otto gli elementi capaci, nella loro forma tetraivalente di dare fluosali del tipo dei comuni fluosilicati SiFl_6M_2 :



Ad un primo esame di questa bella serie di fluosali, l'attenzione è richiamata dalla presenza in essa dei fluomanganiti MnFl_6M_2 che portano il manganese, non ostante la sua forma tetraivalente così poco e labilmente sviluppata, a schierarsi in linea fra elementi che manifestano la tetravalenza in maniera univoca o molto fortemente pronunciata. Tale richiamo è in verità tanto più giustificato se si ricorda che, mentre per tutti gli altri elementi ora accennati sono noti, in forma anidra od idratata, i relativi tetrafluoruri (SiFl_4 , GeFl_4 , SnFl_4 , TiFl_4 , ZrFl_4 , ThFl_4 , UrFl_4), non si conosce invece il tetrafluoruro di manganese MnFl_4 .

I fluomanganiti si presentano fra i sali più belli del manganese tetraivalente; nel loro colore giallo d'oro possono ottenersi ben cristallizzati ⁽²⁾

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) Groth. Chemische Krystallographie, I, pag. 486.

dalla soluzione fluoridrica e conservarsi a lungo inalterati, in luogo asciutto, senza perdita di fluoro. Dalle ricerche cristallografiche finora note ⁽¹⁾ risulta che il fluomanganito MnFl_6K_2 è isomorfo col fluosilicato SiFl_6K_2 e col fluogermanato MnFl_6K_2 , dal che si deduce l'interessante conclusione che il manganese Mn^{IV} può isomorticamente nei fluosali suddetti sostituire il silicio Si^{IV} ed il germanio Ge^{IV} .

In alcune prove che io ho intrapreso, tendenti ad ottenere cristalli misti tra il fluosilicato SiFl_6K_2 ed il fluomanganito MnFl_6K_2 , mi sono trovato di fronte alle difficoltà derivanti dal metodo di preparazione descritto per quest'ultimo sale, mercè il quale non si giunge che a rendimenti scarsissimi. Si presentava quindi come una necessità il trovare a tale riguardo una via migliore. Essendo riuscito nell'intento, dò breve comunicazione, nella presente Nota, di un nuovo metodo di preparazione del fluomanganito MnFl_6K_2 , per mezzo del quale, con grande rapidità e ottimo rendimento, si possono preparare quantità qualsiasi di questo fluosale.

Il fluomanganito MnFl_6K_2 è stato per la prima volta preparato da Weiland e Lauenstein ⁽²⁾, partendo dal manganato MnO_4K_2 . Quest'ultimo sale, trattato con molta acqua fredda e sottoposto poi all'azione dell'anidride carbonica, lascia precipitare un manganito potassico, cioè un derivato del biossido MnO_2 . Raccolto e lavato questo manganito, si scioglie a caldo in acido fluoridrico contenente fluoruro potassico; si ha in tal modo una soluzione che, concentrata per moderato riscaldamento, lascia deporre il fluomanganito MnFl_6K_2 . Secondo questo metodo, occorre anzitutto prepararsi il manganato, e poi, ottenutone il manganito, si ha il grave inconveniente, messo in rilievo dagli stessi AA., che quest'ultimo è poco solubile a temperatura ordinaria nella soluzione di acido fluoridrico, occorre un lungo riscaldamento per scioglierne una certa quantità, ed il ricavato in fluomanganito è sempre piccolissimo.

Nelle prove di preparazione da me fatte, anzichè partire dal manganato, mi è sembrato più opportuno di tentare l'impiego del permanganato che si ha tanto più facilmente a disposizione. Era a tal proposito da tenersi presente che lo stesso Weinland ⁽³⁾, in unione con Dinkelacker, facendo agire una soluzione concentrata di acido cloridrico, a bassa temperatura, sul permanganato di calcio, in presenza di cloruro potassico, ha ottenuto il clorosale MnCl_6K_2 , derivato dal manganese tetravalente ed analogo al fluosale MnFl_6K_2 . L'acido cloridrico in tali blande condizioni non opera cioè la riduzione del permanganato fino al limite estremo MnCl_2 , ma fino alla forma MnCl_4 in virtù della stabilità che questa acquista entrando nel complesso MnCl_6K_2 .

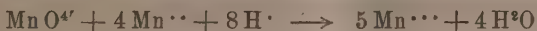
⁽¹⁾ Id. id., I, pag. 467.

⁽²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem., 20, 40 (1899).

⁽³⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem., 60, pag. 173 (1908).

A differenza dell'acido cloridrico, e così del bromidrico e jodidrico, è noto però come l'acido fluoridrico non venga ossidato dal permanganato potassico, che può ricristallizzarsi inalterato dall'acido fluoridrico puro ⁽¹⁾, in accordo col fatto che fra gli svariati metodi di purificazione dell'acido fluoridrico grezzo è stata anche proposta la distillazione di quest'ultimo per l'appunto in presenza di permanganato ⁽²⁾.

Volendo partire dal permanganato potassico per la preparazione del fluomanganito, occorre far agire, sulla miscela, permanganato, acido fluoridrico, fluoruro potassico, un'opportuna sostanza riducente. Non si è prestato a questo ufficio un sale manganoso, perchè questo, aggiunto alla miscela suddetta, come hanno provato Müller e Kopp ⁽³⁾, porta alla formazione del fluosale $MnFl_5 K_2$ derivato dal manganese trivalente, secondo l'equazione:



che costituisce, come è noto, data la presenza dell'acido fluoridrico, una considerevole eccezione alla determinazione volumetrica Volhard dei sali manganosi col permanganato potassico.

La sostanza riducente che ho trovato prestarsi nel miglior modo alla preparazione del fluomanganito, è il comune etere solforico. Tale preparazione si effettua nel modo seguente:

In una spaziosa capsula di platino si pongono due grammi di permanganato potassico, molto finemente polverizzato; 20 cmc. di soluzione di acido fluoridrico al 40 % (quale proviene dalla casa Merck), e due grammi di fluoruro potassico. Con una spatola di platino o di ebanite si agita bene il liquido curando che il permanganato passi in soluzione. Raffreddando poi esternamente la capsula di platino (tenendola immersa in acqua), si fa pervenire da una buretta, nell'interno della capsula, l'etere solforico a goccia a goccia, rimuovendo continuamente il liquido reagente. L'aggiunta dell'etere va fatta lentamente, sempre a goccia a goccia e sospendendola di tanto in tanto: si prosegue fino a che rimangono in soluzione piccole quantità di permanganato rivelabili dal colore rosso-pallido che assume il liquido. Si rimuove ancora la massa per assicurarsi che tutto il permanganato sia passato in soluzione; nel caso contrario, si aggiunge ancora etere, e si lascia poi per qualche minuto in riposo. In tal modo, nel fondo della capsula si raccoglie un abbondante precipitato di un bel colore giallo, di struttura microcristallina, il quale si lascia facilmente e completamente separare per decantazione dal liquido fluoridrico sovrastante, colorato in bruno-rossastro. Si lava un paio di volte per decantazione tale precipitato, con acqua fortemente fluoridrica, rimuovendolo bene

(1) Weinland e Lauenstein (loc. cit.).

(2) Thorpe e Hambly, Journ. Chem. Society, 55. pag. 166 (1889).

(3) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 68. 160 (1910).

in seno a questa; si raccoglie quindi su carta, e si pone in essiccatore su acido solforico.

Tale preparazione richiede, al massimo, dieci minuti di tempo e con ottimo rendimento permette di preparare quantità qualsiasi di fluomanganito corrispondente, all'analisi ed in tutte le proprietà, con quello descritto da Weinland e Lauenstein (loc. cit.). Il fluomanganito $MnFl_5K_2$ può essere ricristallizzato sciogliendolo a caldo nella soluzione di acido fluoridrico al 40%, purchè quest'ultima sia rigorosamente esente di sostanze organiche. L'acido fluoridrico ne scioglie poco; tuttavia, insistendo, può così ottenersi in bei cristallini giallo d'oro.

La preparazione ora indicata procede bene con l'etere solforico ordinario, purchè non molto ricco di alcool; avviene anche con l'etere solforico purissimo. Se, in luogo dell'etere solforico, si impiegano, con le stesse cautele, alcool etilico, acido acetico, acetone, od ac. formico, non si riesce a fermare nettamente la riduzione al manganese tetravalente, ma si ottiene senz'altro abbondantemente il fluosale color rosa $MnFl_5K_2$, derivato dal manganese trivalente.

Patologia. — *Ricerche morfologiche, culturali e biologiche sulla Leishmania della leishmaniosi spontanea del cane* ⁽¹⁾. Nota del dott. ARRIGO VISENTINI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Le ricerche che sono oggetto di questa Nota sono state compiute con un ceppo culturale di *Leishmania* in mezzo Novy-Mac Neal-Nicolle, gentilmente inviatami dal Basile al IV trapianto e da lui isolata da un cane affetto da leishmaniosi spontanea. Le osservazioni di confronto riguardano alcuni altri ceppi isolati dall'uomo, già da me posseduti e che sono stati oggetto di studio in precedenza.

Io mi sono già occupato, infatti, della fina struttura della *Leishmania* del Kala-Azar italiano in cultura, ed ho descritto minutamente il processo di divisione di questo parassita nella forma di *Herpetomonas*. Mi auguravo, allora, che, ripetendo analoghe ricerche su altri parassiti, si sarebbero potuti trovare caratteri distintivi atti a differenziare specie da specie.

Usando gli stessi procedimenti di fissazione e di colorazione, io non sono invece riuscito a mettere in evidenza differenze apprezzabili tra le *Leishmanie* in cultura provenienti dall'uomo e quelle provenienti dal cane; entro certi limiti di variabilità da parassita a parassita di una stessa cultura, anche la forma e le dimensioni dei vari ceppi di questi protozoi sono

⁽¹⁾ Istituto di anatomia patologica della R. Università di Pavia, diretto dal professore A. Monti.

identiche, come è identica la fina struttura, e si corrispondono perfettamente le dimensioni e la posizione reciproca del nucleo e degli elementi che costituiscono l'apparato motore.

Il nucleo delle forme culturali di *Leishmania* proveniente dal cane è di tipo vescicolare, costituito di membrana, zona del succo nucleare contenente una rete sottile di linina e granuli di cromatina finissimi, cariosoma, centriolo.

Il nucleo motore ripete anche qui la struttura di un nucleo vero e proprio. Dal blefaroplasto si stacca il rizoplasto, che si continua con il flagello.

Il processo di divisione segue le stesse fasi nei due nuclei: si ha cioè una mitosi senza formazione di un fuso acromatinico. La cromatina, spezzata in granuli e bastoncelli, si dispone da prima in una massa allungata, benoccoluta, trasversalmente all'asse maggiore del protozoo, contenuta sempre nell'interno della membrana nucleare, che persiste durante tutto il processo. In seguito, la cromatina si raccoglie in due ammassi, ed ha luogo la formazione di una figura di centrodesmosi.

* * *

Un altro gruppo di ricerche comprende alcuni tentativi di cultura dei ceppi di *Leishmania* dall'uomo e dal cane nel mezzo di Row, soluzione fisiologica emoglobinizata, tentativi che sono stati coronati da successo.

Riferisco qui in breve il metodo di preparazione del substrato.

Si raccolgono, con le solite regole di antisepsi ed asepsi, 5 cc. di sangue dalla vena marginale dell'orecchio di un coniglio o da una vena superficiale d'un uomo, se si vuol usare sangue umano, e si defibrina il sangue estratto. Per ogni cc. di sangue si aggiungono 8-10 cc. di acqua distillata sterile, allo scopo di sciogliere approssimativamente tutta l'emoglobina. Si può favorire l'emolisi portando più volte il sangue in ghiacciaia e poi di nuovo alla temperatura del laboratorio. Siccome si deve ottenere alla fine un substrato con una concentrazione di NaCl al 0,8-0,9 %, conviene preparare una soluzione di NaCl all' 1,2 % sterile, distribuirne 2 cc. in ogni provetta. e poi, messe le provette in bagnomaria a 56° C., aggiungere in ogni provetta 1 cc. della soluzione satura di emoglobina. È inutile ripetere che tutte queste manipolazioni devono essere compiute con le precauzioni atte a garantire la sterilità del substrato. Io mantenevo poi ancora le provette per mezz'ora a 56°, allo scopo di assicurare in certo qual modo la sterilità del substrato e per distruggere ogni traccia di complemento del sangue.

Tanto i ceppi provenienti dall'uomo quanto quello dal cane trapiantati dal mezzo culturale NNN al substrato nutritivo di Row e mantenuti in termostato a 21°-22° C., si svilupparono bene e senza che si potessero stabilire differenze tra i vari ceppi di origine. Le culture, dopo dieci giorni

circa, erano rigogliose, con spiccata tendenza, da parte dei protozoi, a formare rosette; dopo altri dieci giorni, però, si notavano per lo più le caratteristiche delle colture di *Leishmania* che vanno esaurendo il substrato, e, in genere, dopo un mese, non si trovavano che scarse forme ancora mobili.

Per lo più ho usato sangue di coniglio nella preparazione del mezzo nutritivo; ma per uno scopo speciale ho sperimentato pure il sangue di cavia, ed anche con questo ho avuto uno sviluppo dei parassiti; però le colture così ottenute erano meno rigogliose.

Alcuni tubi a bagnomaria avevano raggiunto, per errore, la temperatura di 60°-70°. In due di questi ho seminato le *Leishmanie*, ed anche in essi ho ottenuto, in uno specialmente, un'ottima cultura.

Ho eseguito trapianti di dieci in dieci giorni sempre nel mezzo di Row, e, di solito, ho ottenuto lo sviluppo di nuove colture.

La *Leishmania*, in cultura NNN, sia proveniente dall'uomo, sia dal cane in Italia, può dunque vivere e svilupparsi nel terreno culturale di Row.

* * *

Una terza serie di ricerche io ho dedicata allo studio del potere patogeno del parassita, preoccupandomi soprattutto di ottenere l'infezione sperimentale del cane mediante le colture di leishmaniosi spontanea di questo animale.

È noto che anche le esperienze di trasmissione del Kala-Azar per mezzo delle forme culturali hanno avuto risultati molto incostanti ed incompleti.

Infatti, iniettando nel peritoneo enormi quantità di culture di *leishmania* del Kala-Azar tunisino, per primo Novy ha ottenuto un'infezione generale nei cani, mentre, prima e dopo di lui, Nicolle e Manceaux, Nicolle e Blaizot hanno sempre avuto risultato negativo, sia con questo metodo di inoculazione, sia per via sottocutanea. Nicolle e Blaizot però sono riusciti ad infettare i cani con le culture, iniettandole direttamente nel torrente circolatorio.

Nelle scimmie (*macacus sinicus* e *cynomolgus*) ebbero risultato positivo Nicolle e Manceaux con iniezioni endoperitoneali, negative con iniezioni sottocutanee. Il Goretti ha avuto insuccesso in un *cercopithecus* per via endoepatica.

Nel gatto i tentativi di infezione con le forme culturali sono stati concordemente negativi (Laveran).

Nel coniglio è descritto un solo caso positivo (Mantovani) per mezzo di iniezione endovenosa; si contrappongono a questo i risultati negativi di Visentini e Basile, Bandi, Nicolle e Blaizot, Visentini.

Nella cavia, il solo Franchini è riuscito a determinare in un unico animale un'infezione generale da *Leishmania*, mediante una sola iniezione di 1 cc. di cultura nel peritoneo. Ottennero invece risultati negativi per via

endopatica Laveran; per via endoperitoneale Laveran, Visentini, Nicolle e Blaizot.

Nel topo bianco, mentre Delanoë non ha ottenuto infezione per via peritoneale, gli Yakimoff hanno raggiunto lo scopo iniettando le forme culturali nella vena della coda.

Nel ratto bianco io ho avuto risultati costantemente negativi per via endoperitoneale, in qualche caso sottocutanea ed endovenosa.

Con le colture isolate dai cani spontaneamente infetti sono state compiute invece scarse ricerche e, per giunta, tutte con esito negativo (nel coniglio il Basile per via endoperitoneale e sottocutanea, il Bandi endovenosa; nel *macacus sinicus* Nicolle per via endoperitoneale; nel cane il Basile per iniezioni endoperitoneali e sottocutanee).

Infezione sperimentale del coniglio. — Tre conigli sono stati inoculati nella vena marginale dell'orecchio, ognuno con 5 cc. di liquido di condensazione ricchissimo di flagellati, pari a dieci colture. L'esame ripetuto del sangue è stato sempre negativo. Sacrificati rispettivamente dopo 15, 35, 50 giorni, i conigli non erano diminuiti di peso, nè presentavano *Leishmanie* negli strisci della milza, fegato, polmone, midollo osseo. Il tentativo di ottenere subculture rimase senza successo.

Infezione sperimentale del cane. — Le esperienze nel cane riguardano due cani adulti e quattro cuccioli.

Cane 1° Femmina, adulto, del peso di Kg. 4,600, riceve, il 25 febbraio 1913, una iniezione nella vena giugulare esterna sinistra di 5 cc. di liquido culturale ricchissimo in flagellati, corrispondente a dieci colture dal cane al VI passaggio. Il 30 marzo successivo, reiniezione intraepatica di 4 cc. di coltura al VI passaggio, pari a 10 colture; il 2 aprile, reiniezione endovenosa di 20 colture all'VIII passaggio. Il 2 maggio trapanazione della tibia, negativa; il 3 maggio puntura del fegato, negativa; esame ripetuti del sangue negativi. L'animale viene sacrificato il 12 giugno 1913. Peso Kg. 4,700. All'autopsia la milza si presenta un po' ingrossata, il midollo osseo rosso. Non sono riuscito a trovare *Leishmanie* negli strisci del fegato e della milza, mentre i parassiti erano discretamente abbondanti nel midollo osseo.

Cane 2. Femmina, adulto, peso Kg. 6,200, riceve una sola iniezione di 25 colture al VI passaggio nella vena giugulare il 10 marzo 1913. Esami ripetuti del sangue negativi; puntura del fegato negativa. Viene sacrificato il 1° maggio. Pesa Kg. 5,600. All'autopsia, nulla di notevole. Assenza di parassiti all'esame microscopico.

Cane 3 (¹). Cucciolo di un mese d'età. Iniettato intraperitoneo con 10 cc. di coltura all'VIII passaggio. Cresce cachettico, magrissimo. Muore spontaneamente dopo 104 giorni. *Leishmanie* discretamente abbondanti nella milza e midollo osseo.

Cane 4. Cucciolo, femmina. Inoculato con 10 cc. di *Leishmania* intraperitoneo e, dopo 15 giorni, con altri 10 cc. di coltura nella giugulare. Ha presentato dissenteria. Non è cresciuto di peso quando viene sacrificato 130 giorni dalla prima iniezione. Milza peso 25 gr. Parassiti numerosi nella milza e nel midollo osseo.

(¹) L'esperienza sui cani neonati (3 e seguenti) è stata eseguita in collaborazione con l'allievo interno Guido Castoldi.

Cane 5. Cucciolo maschio. Iniezione endovenosa di 6 cc. di cultura di *Leishmania*. Diarrea, dimagrimento. Leggermente diminuito di peso, viene sacrificato dopo 109 giorni dalla prima iniezione. Organi normali. Milza peso gr. 14. Negli strisci dei vari organi non si riscontrano *Leishmania*.

Cane 6. Cucciolo maschio. Iniezione endovenosa di 6 cc. di cultura; tre giorni dopo, reiniezione di 7 cc. di *Leishmania*. Distrofia progressiva di massino grado. Muore dopo 68 giorni dalla prima iniezione. Parassiti di *Leishmania* nella milza in discreto numero.

Cane 7. Cucciolo maschio di controllo. Allevato con lo stesso vitto e nelle stesse condizioni d'ambiente dei precedenti, è cresciuto regolarmente sano e robusto.

Risulta, da queste esperienze, che è possibile di trasmettere al cane, anche adulto, l'infezione da *Leishmania* mediante le forme culturali, specialmente se la via di inoculazione dei protozoi è quella endovenosa.

Anche verso la *Leishmania* proveniente dal cane, come già è noto per quella proveniente dall'uomo, si sono mostrati in modo particolare recettivi i cani nei primi mesi di vita. Su quattro animali inoculati, in tre ho riscontrato il protozoo specifico, e la sintomatologia presentata dal quarto, identica a quella degli altri, induce a sospettare che anche questo cane avesse contratto l'infezione.

Il quadro clinico presentato dai cani si poteva con ogni verosimiglianza ravvicinare al quadro clinico che si osserva nei bambini ammalati di Kala-Azar.

Il cane controllo, non inoculato, non ha mai presentato nulla di patologico.

Nel cane adulto, in cui si misero in evidenza *Leishmanie* negli organi ematopoietici, l'infezione decorreva in modo subdolo, senza segni esteriori, con lievi alterazioni macroscopiche degli organi interni.

*
* *
*

I fatti che risultano dai vari gruppi di ricerche che io ho riferito in questa Nota, non sono privi di interesse, soprattutto per la quistione, dibattuta tra gli studiosi della leishmaniosi del bacino Mediterraneo, circa la identità, o meno, dell'agente specifico che infetta l'uomo ed il cane. Io non intendo entrare nella questione, neppure limitandomi alla esposizione obiettiva dei fatti fin qui accertati; essa è nota ai lettori anche nei dettagli, perchè è oggetto frequente di dibattito scientifico.

Mi limito ora a richiamare l'attenzione sui fatti da me osservati, i quali sarebbero piuttosto argomenti a favore della concezione d'un unico parassita, che infetta l'uomo in India e nel Mediterraneo e, quivi, l'uomo ed il cane.

Row ha coltivato la *Leishmania donovani* nel terreno NNN, ed ha così eliminato una delle principali differenze tra i caratteri culturali di questa e della *Leishmania infantum* Nicolle. Lo sviluppo della *Leishmania* dei nostri paesi nel substrato nutritivo di Row aggiunge una nuova affinità tra i due parassiti.

Le ricerche sulla fina struttura delle forme culturali, e le esperienze di trasmissione dell'infezione, attestano un'identità morfologica e biologica tra il parassita della leishmaniosi spontanea dell'uomo e del cane in Italia.

Io non credo, però, che si debba ad essa dare una soverchia importanza dimostrativa. I protozoi che si coltivano nello stesso mezzo nutritivo possono appartenere alle specie più disparate, ed in modo particolare il substrato NNN si è dimostrato idoneo alla coltivazione di moltissimi flagellati; d'altra parte, i caratteri strutturali del nucleo e dell'apparato motore rappresentano i caratteri fondamentali del genere o della famiglia, piuttosto che quelli della specie.

Si tratta dunque di puri e semplici argomenti a favore, atti comunque ad eliminare differenze spesso invocate dagli avversari dell'unità parassitaria delle leishmaniosi (uomo e cane) del bacino mediterraneo.

Cristallografia. — *Sull'ematite del Vesuvio* ⁽¹⁾. Nota del dott. LEONARDO CUCCIA, presentata dal Socio C. VIOLA.

Allo scopo di aumentare il numero di osservazioni che si prestassero alla determinazione del rapporto assiale dell'ematite, per il quale parecchi cristallografi trovarono valori non perfettamente concordanti, ho studiato un campione di ematite del Fosso di Cancherone (Somma-Vesuvio) esistente nel Museo mineralogico della R. Università di Parma, la cui scheda indicatrice reca la leggenda: « Ferro nativo masiccio (*sic*) mammellonare ed oligisto nella lava di cancherone (*sic*). Vesuvio ».

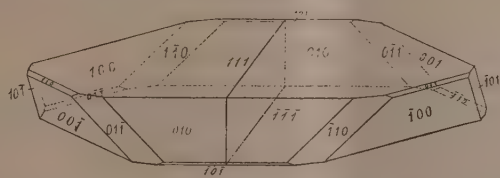


FIG. 1.

In tale campione si vedono cristalli di ematite assai lucenti e ben formati, di un colore grigio di acciaio, che riposano sopra una superficie della scoria lavica porosa, friabilissima, di colore grigio-rossastro.

Dei 20 cristalli scelti per il presente studio — di un diametro variabile da mm. 1 a 4,5 —, diciotto sono geminati; gli altri due cristalli sono semplici.

L'*habitus* d'un geminato, che è rappresentato in proiezione ortogonale dalla fig. 1, è il seguente: tabulare per il prevalente sviluppo delle facce

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Parma.

del pinacoide basale $c\{111\}$, contornato quasi sempre dalle facce del romboedro fondamentale $r\{100\}$, meno sviluppate delle prime, e da quelle esilissime del romboedro $e\{110\}$ e del prisma $a\{10\bar{1}\}$; non mancando talvolta facce esilissime, appartenenti ad altre forme. Ciascun geminato risulta da un insieme di due individui giustapposti, aventi come asse di geminazione lo spigolo $[111]$; il piano di associazione, come vedesi dalla figura, è parallelo ad una delle facce del prisma a .

I cristalli semplici, rappresentati in proiezione ortogonale dalla fig. 2, hanno l'aspetto di tavolette molto allungate nel senso dello spigolo $[01\bar{1}]$, che la base ha in comune con una delle facce del romboedro fondamentale: in esse è predominante il pinacoide $c\{111\}$, accompagnato dal romboedro $r\{100\}$, di cui una sola coppia di facce presenta un grande sviluppo secondo

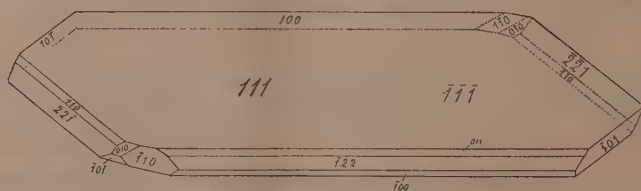


FIG. 2

una sola dimensione. In uno dei due cristalli semplici furono osservate altre forme, oltre alle due accennate.

In ciascun cristallo esaminai col goniometro a riflessione, le tre zone di 1^a specie $[011]$, $[10\bar{1}]$ e $[1\bar{1}0]$, nonchè le tre zone degli spigoli fondamentali $[100]$, $[010]$ e $[001]$, salvo il caso che taluna di tali zone non fosse presente. Solo in qualche cristallo esaminai le zone di 2^a specie, non reputando necessario, per il fine del presente lavoro, esaminare di proposito le zone di 2^a e di 3^a specie, come quelle che, essendo costituite da facce di sviluppo limitatissimo, non davano luogo a immagini vere e proprie, ma a semplici barlumi.

A ciascuna faccia fu assegnato un peso, in base alla immagine in essa formatasi, partendo da un massimo di 10, assegnato alla faccia che dà una immagine netta e precisa del segnale portato dal collimatore.

Le forme osservate sono tutte segnate nella proiezione stereografica, della quale la fig. 3 rappresenta un settore di 120°.

Esse sono le seguenti:

1) PINACOIDE BASALE $c\{111\}$. — Osservato in tutti i cristalli da me studiati, esso si presenta con facce ordinariamente striate nei geminati, lisce nei cristalli semplici. Tali facce sono per lo più costituite da parti di facce, parallele fra loro. Non essendo i loro riflessi molto precisi, non furono prese in conto per la determinazione dell'angolo fondamentale.

2) PRISMA ESAGONALE DI 2^a SPECIE $a\{10\bar{1}\}$. — Questa forma è presente in tutti i cristalli, tranne nel 2°, ove forse non fu osservata, perchè il cristallo è rotto. Il prisma è costituito da facce esilissime che smussano gli spigoli rr ; soltanto nel cristallo n. 7 tali facce si presentano discretamente sviluppate, ed hanno forma di losanga.

3) ROMBOEDRO FONDAMENTALE $r\{100\}$. — È stato riscontrato in tutti i cristalli, con facce o perfettamente speculari, mai rigate, oppure scavate a tremia, benchè raramente. Tali facce sono le più sviluppate dopo

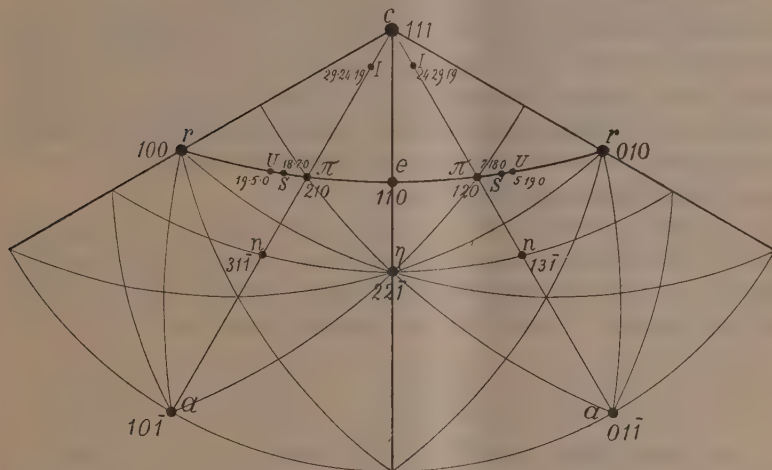


FIG. 3.

quelle basali. Qualche volta ho notato solo frammenti di facce, e, in mezzo, delle escavazioni; nel cristallo 11° tali escavazioni sono talmente profonde, che il cristallo si presenta cavo nell'interno. Nei cristalli semplici, soltanto una delle facce della forma r si presenta assai sviluppata secondo lo spigolo cr . Facce assai belle furono osservate nella maggior parte dei casi, e perciò furono utilizzate per la determinazione della costante cristallografica.

Le forme fin qui descritte furono studiate la prima volta nell'ematite vesuviana da Monticelli e Covelli nel 1825 (¹).

4) ROMBOEDRO $r\{122\}$. — Questa forma, rinvenuta la prima volta da Arzruni in cristalli della lava che nel 1872 incendiò San Sebastiano (²), fu da me osservata solo nel cristallo n. 9. Io la identifichiai, misurando per

(¹) *Prodromo della mineralogia vesuviana*, vol. I, *Oritognosia*, Napoli, 1825, pp. 76-82.

(²) *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, vol. XVIII, Leipzig 1891, pp. 51-52.

controllo la zona $[012]$: tale misura ha dato il seguente valore per l'angolo $r\eta$:

misurato	calcolato ⁽¹⁾	differenza
$r:\eta = (100):(22\bar{1}) = 49^{\circ}.56'.30''$	$; 49^{\circ}.56'.37''$	$; - 7''$

5) ROMBOEDRO $e\{011\}$. — Questa forma, rinvenuta la prima volta da A. Scacchi nel 1873 ⁽²⁾, fu da me osservata in tutti i cristalli, eccettuato il 2°, ove forse manca perchè il cristallo è rotto. Le facce di questo romboedro si sono presentate sempre esili; nel cristallo 9° si è presentata una faccia allungatissima nel senso dello spigolo $[01\bar{1}]$.

6) ISOSCELOEDRO $\pi\{021\}$. — Tale forma, osservata la prima volta nell'ematite vesuviana da Arzruni nel 1891 ⁽³⁾, fu da me riscontrata in sette cristalli; da tale fatto, però, nulla si può concludere circa la sua frequenza, perchè, dato lo scopo del presente studio, io non ho notato, se non in pochissimi casi, le posizioni delle facce di tale forma, che davano sempre dei semplici barlumi. Nel 4° cristallo, in cui studiai di proposito le zone di 2^a specie, osservai sette facce della forma π .

7) ISOSCELOEDRO $n\{\bar{1}31\}$. — Questa forma, già osservata indubbiamente da Monticelli e Covelli fin dal 1825, come si rileva dal citato « Prodomo », fu da me riscontrata due sole volte nella zona $[11\bar{2}]$ del 4° e del 19° cristallo; il valore dell'angolo che una di tali facce fa con la base, è il seguente:

misurato	calcolato	differenza
$n:c = (3\bar{1}1):(111) = 61^{\circ}.12'.45''$	$; 61^{\circ}.12'.31''$	$; + 14''$

8) ISOSCELOEDRO $I\{24 \cdot 29 \cdot 19\}$. — Questa forma fu osservata la prima volta da me nella zona $[\bar{2}11]$ del 4° cristallo; si è presentata con due sole facce esilissime, una delle quali, di peso 7, mi ha fornito il seguente valore per l'angolo da essa formato con la base:

misurato	calcolato	differenza
$I:c = (24 \cdot 29 \cdot 19):(111) = 10^{\circ}.40'.0''$	$; 10^{\circ}.43'.58''$	$; - 3'.58''$

L'altra faccia ha dato un semplice barlume.

9) SCALENOEDRO TRIGONALE $S\{7 \cdot 18 \cdot 0\}$. — Questa forma, da me rinvenuta la prima volta, è nuova per la specie. Fu osservata nel 12° cristallo, e solo nella zona $[001]$, ove si presenta con una faccia pochissimo sviluppata, posta tra una faccia e ed una faccia r . Il valore dell'angolo formato dalla faccia dello scalenoedro con la faccia e , è il seguente:

misurato	calcolato	differenza
$S:e = (7 \cdot 18 \cdot 0):(110) = 25^{\circ}.21'.30''$	$; 25^{\circ}.15'.5''$	$; + 6'.25''$

⁽¹⁾ Tutte le volte che qui parlo di angolo calcolato, s'intende che fu calcolato in base alla costante da me determinata.

⁽²⁾ Atti R. Accad. d. scienze fis. e mat. di Napoli, vol. VI, n. 9, pag. 3. Napoli, 1874.

⁽³⁾ Ved. nota 2 a pag. 589.

10) SCALENOEDRO TRIGONALE $U\{5 \cdot 19 \cdot 0\}$. — Di questa forma, anche nuova per la specie, fu da me osservata una sola faccia nel 6° cristallo; la faccia è esilissima, si trova nella zona $[100]$, ha un peso 4, e l'angolo con la faccia (011) ha il seguente valore:

$$U:e = (5 \cdot 19 \cdot 0):(110) = \begin{matrix} \text{misurato} & \text{calcolato} & \text{differenza} \\ 27^\circ.56'.0'' & 27^\circ.57'.22'' & -1'.22'' \end{matrix}$$

Come ben s'intende, le determinazioni delle tre ultime forme I , S e U non sono sicure, essendo state riscontrate soltanto qualche volta.

Riassumendo, i venti cristalli di ematite da me studiati presentarono le seguenti forme, nelle combinazioni che risultano dalla seguente tabella, ove il segno $+$ indica che la forma è presente, e il segno $-$ che non lo è:

Num. crist.	$c\{111\}$	$a\{10\bar{1}\}$	$r\{100\}$	$\eta\{\bar{1}22\}$	$e\{011\}$	$\pi\{021\}$	$n\{\bar{1}31\}$	$I\{24 \cdot 29 \cdot 19\}$	$S\{7 \cdot 18 \cdot 0\}$	$U\{5 \cdot 19 \cdot 0\}$
1	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
2	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
3	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
4	+	+	+	-	+	+	+	+	-	-
5	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
6	+	+	+	-	+	+	-	-	-	+
7	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-
8	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-
9	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
10	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
11	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
12	+	+	+	-	+	+	-	-	+	-
13	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
14	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
15	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
16	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
17	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-
18	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
19	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-
20	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-

Per il calcolo della costante cristallografica mi sono servito dei valori rr avuti nelle zone $[100]$, $[010]$ e $[001]$, anzichè dei valori cr ottenuti nelle zone di 1^a specie, essendo, come si è detto, le facce del pinacoide tali, che questi ultimi valori avrebbero diminuito l'esattezza delle osservazioni (1).

(1) Solo per il cristallo n. 2, nel quale non si potè avere l'angolo rr , si è calcolato questo, deducendolo da cr misurato.

Di ciascuno dei 52 valori misurati di rr , ho calcolato il peso e l'errore; indi ho trovato i valori medi di rr in ciascun cristallo e il relativo errore medio (¹). Si sono così ottenuti, per i 20 cristalli studiati, i 20 valori medi per l'angolo rr , che qui sotto si riportano coi rispettivi errori:

Crist. n. 1	$rr = 94^{\circ} .1'34'' \pm 0'.53''$			Crist. n. 11	$rr = 94^{\circ} .1'15'' \pm 0'.35''$		
2	94	.1.16	2.34	12	93 .58.44	1.57	
3	93	.59.30	1.50	13	93 .55.55	1.38	
4	93	.59.21	0.15	14	93 .58 .0	0.20	
5	93	.58.10	0.15	15	93 .59.23	0.15	
6	93	.59.20	0.15	16	93 .58.52	2 .2	
7	94	.1.30	1.52	17	93 .56.55	1.47	
8	93	.57.22	2.41	18	93 .56.35	1.55	
9	93	.59.14	0.16	19	93 .58.41	0.15	
10	93	.58.51	0.15	20	93 .45.59	1 .2	

Col procedimento usato per la determinazione dell'angolo medio e dell'errore in ciascun cristallo ho dedotto la media definitiva di rr in base ai 20 valori sopra riportati, ed ho ottenuto il seguente valore per l'angolo fondamentale:

$$rr = (100):(010) = 93^\circ.58'.41'' \pm 15''.$$

Nella seguente tabella sono riportati alcuni angoli calcolati. Nella prima colonna sono i risultati ottenuti con la costante da me determinata, nella seconda quelli ottenuti con la costante di Kokscharow $c:a = 1,365576$ (²).

Angoli	secondo Kokscharow	differenza
$rr = (100):(010) = 93^\circ.58'.41''$	$94^\circ .0' .0''$	$-1'.19''$
$rc = (100):(111) = 57 .36 .6$	$57 .37 .4$	-0.58
$ec = (110):(111) = 38 .14 .8$	$38 .15.10$	$-1 .2$
$\pi c = (021):(111) = 42 .17.47$	$42 .18.51$	$-1 .4$
$\pi e = (021):(011) = 19 .39.46$	$19 .40.11$	-0.25
$nc = (13\bar{1}):(111) = 61 .12.31$	$61 .13.25$	-0.54
$\pi\eta = (100):(22\bar{1}) = 49 .56.37$	$49 .57.11$	-0.34

Dallo stesso angolo fondamentale qui determinato, $rr = 93^\circ.58'.41 \pm 15''$, si ricava il rapporto assiale, che è

$$c:a = 1,36472 \pm 0,00022.$$

(¹) Nel cristallo n. 9 hanno contribuito alla formazione della media di rr tanto l'angolo $(100):(010)$, quanto l'angolo $(122):(22\bar{1})$ formato da due facce del romboedro inverso η .

(²) *Materialien zur Mineralogie Russlands*. St. Petersburg 1853, vol. I, pp. 3, 11 e pag. 12.

Il rapporto assiale dell'ematite fu determinato varie volte e con materiale di diversa provenienza. Io qui trascrivo alcuni di essi, aggiungendo anche il mio risultato, nella speranza che esso venga preso in considerazione.

1°.	$c : a = 1,3594$	—	Miller ⁽¹⁾	—
2°.	$1,3608 \pm 0,0010$		Schweitzer e Melczer ⁽²⁾	(Framont)
3°.	$1,3619 \pm 0,0009$		Melczer ⁽²⁾	(Altenberg)
4°.	$1,3642 \pm 0,0015$	circa	Vater ⁽³⁾	(Cristalli artific.).
5°.	$1,36472 \pm 0,00022$		Cuccia	(Vesuvio)
6°.	$1,3654 \pm 0,0002$		Melczer ⁽²⁾	—
7°.	$1,3693 \pm 0,0007$		Melczer ⁽²⁾	(Tavetsch)
8°.	$1,3732$	—	Zambonini ⁽⁴⁾	(Vesuvio).

Di questi valori, il 6° è quello che Melczer attribuisce all'ematite pura: esso fu calcolato facendo una media di sette valori assai prossimi, ottenuti da lui e da Kokscharow, per l'ematite dei giacimenti di Dognacska, Elba, Cavradi, Vesuvio e Hargita (Kakukhegy). Tale media è giustificata dal fatto che i giacimenti di Hargita e dell'Elba fornirono cristalli di ematite, che furono riconosciuti, mediante parecchie analisi, come costituiti da ossido ferrico chimicamente puro. Gli ultimi due valori, che sono più alti, si ebbero da cristalli di ematite titanifera. Per gli altri, non si hanno analisi complete, tali da giustificare pienamente l'ipotesi emessa dal Melczer, che i valori lontani da quello proposto da lui per l'ematite pura debbano essere stati forniti da cristalli di ossido ferrico non chimicamente puro. Quello ottenuto da me, come appare dal precedente quadro, è compreso tra il valore ottenuto dal Vater e quello proposto dal Melczer per l'ematite pura.

Geologia. — *La montmorillonite nelle granuliti di Cala Francese (Isola della Maddalena)*. Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(¹) Mineralogy, 1852, pag. 286.

(²) Zeitschr. f. Kryst., 1903, vol. XXXVII, pp. 580-602.

(³) Zeitschr. f. Kryst., 1885, vol. X, pp. 391-392.

(⁴) Mineralogia vesuviana, Napoli 1910, pag. 74.

Fisiologia vegetale. — Nuove ricerche sulla diffusione e localizzazione dei ioni nel corpo delle piante: esperienze con il cerio. Nota di C. ACQUA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Nei miei studi precedentemente pubblicati sull'argomento io mi sono valso, per le ricerche intorno al diffondersi e localizzarsi dei ioni nel corpo delle piante, di un metodo nuovo, il quale mi ha dato risultati molto soddisfacenti.

Mentre con le sostanze le quali entrano generalmente nella composizione delle soluzioni saline non è possibile di seguire le vicende che subiscono gli ioni, dopo la loro penetrazione nel corpo delle piante riesce, al contrario, con speciali corpi di poter compiere questa indagine direttamente al microscopio. Si tratta di corpi aventi proprietà particolari e tali che i cationi derivanti dalla dissociazione dei loro sali, allorchè si accumulano in determinate regioni, finiscono per dare luogo ad un deposito insolubile e colorato. Così, con i sali di manganese, i cationi accumulati in diverse regioni provocano la formazione di bei depositi rosso-bruni, dovuti con tutta probabilità a biossido di manganese. E ciò senza che la pianta ne risenta nocumento, almeno fino a che il deposito non abbia raggiunto una tale proporzione da impedire l'accrescimento di determinati tessuti. Ma fino a che questo estremo limite critico non sia raggiunto, le piante possono anche, se le soluzioni adoperate sono opportunamente diluite, avere uno sviluppo non solo vigoroso, ma anche uguale a quello delle altre appartenenti ai lotti di controllo.

Io ho creduto di interpretare tali fatti considerandoli provocati da proprietà generali di determinate cellule o di determinati tessuti, per le quali proprietà la separazione dei ioni e l'accumulo di cationi dovrebbero aver luogo anche con i sali nutrienti che o si riscontrano nel terreno o fanno parte delle soluzioni artificiali. La differenza consisterebbe soltanto in ciò: che con il manganese si ottengono localizzazioni di depositi insolubili e colorati, mentre con altri sali ciò non avviene, e, quindi, le vicende che subiscono i vari ioni sfuggono all'osservazione. Si deve anche notare che in questo secondo caso, non originandosi depositi insolubili, l'accumulo dei cationi può essere diminuito o anche annullato da un loro successivo trasporto in altre regioni della pianta. In ogni modo resterebbero dimostrate con il nuovo metodo le regioni nelle quali ha luogo la separazione dei cationi dagli anioni.

In appoggio a tale ipotesi io crederei citare i seguenti fatti, bene accertati. I depositi che si originano per ciascuna pianta sempre nelle stesse regioni, si trovano quasi esclusivamente nella radice; ma essi si accumulano

poi in proporzione straordinariamente grande in vicinanza dei tessuti meristemali iniziatori di nuove produzioni radicali, il che dimostra che essi sono in rapporto con l'attività formativa di nuove cellule e, quindi, anche delle sostanze proteiche. Nelle parti aeree i depositi scarseggiano grandemente; in qualche caso, come nel *Phaseolus*, essi si riscontrarono con qualche abbondanza ma localizzati in speciali cellule albuminifere, il che sta appunto a dimostrare il loro rapporto con la presenza di sostanze proteiche.

Io volli inoltre ricercare se, variando l'anione, i depositi si verificassero ugualmente; e quindi, oltre il nitrato manganoso, adoperai il solfato, il cloruro, il bromuro in soluzioni equimolecolari. Ricontrai che i depositi, in genere, si formano con uguale intensità. Cercai anche di variare il catione, impiegando cioè qualche altro corpo capace di dare depositi come il manganese. Io ritrovai tale proprietà nell'uranio e nel piombo. Questi corpi, sperimentati nei loro sali, sono nocivi, danneggiano sempre più o meno la pianta; anche se adoperati in soluzioni molto diluite, ne ritardano lo sviluppo; tuttavia, si riesce a scorgere egregiamente delle localizzazioni dei cationi (gialle con l'uranio, nere con il Pb dopo il trattamento con H_2S sulle sezioni) *nelle stesse regioni nelle quali hanno luogo con il manganese*. Naturalmente, in tutte queste esperienze le piante, quantunque parzialmente arrestate nel loro sviluppo, si mantennero vive, e il deposito fu quindi provocato da processi biologici e non da processi necrotici.

Dal complesso adunque di tali fatti io concludeva essere la radice l'organo nel quale avviene prevalentemente la separazione dei cationi dagli anioni.

« Per questa funzione la radice può paragonarsi », così io scriveva in una mia precedente comunicazione « a quel reparto di un grande laboratorio nel quale i materiali entrati confusamente debbono essere opportunamente separati e vagliati perchè poi avvenga la successiva distribuzione dei costituenti del detto materiale in altri reparti nei quali debbono essere impiegati. E nel nostro caso, questo lavoro si compie con la separazione degli ioni a opposta carica elettrica, ossia dei cationi dagli anioni. Questo grande continuo lavoro noi non lo seguiamo nelle condizioni ordinarie. Con i sali di manganese e degli altri corpi adoperati, si riesce a metterlo in evidenza ».

Il rapporto poi tra la produzione di tali depositi e l'attività formatrice di nuovi tessuti dimostra che nella radice avvengono i processi i quali conducono alla sintesi delle sostanze proteiche necessarie per le nuove formazioni. Quest'ipotesi contraddice a quanto si è creduto di ammettere in questi ultimi tempi, che cioè le facoltà sintetiche risiedessero esclusivamente negli organi verdi aerei, e particolarmente nelle foglie. Non si deve negare che anche in queste, giungendo gli anioni provenienti dalle radici, possano avvenire le sintesi suddette; ma, in ogni modo, il processo non è da ritenersi ad esse esclusivo e caratteristico.

Queste mie idee non hanno mancato di suscitare — com'era, del resto, prevedibile — delle opposizioni.

Così la Houtermann, ripetendo, dietro suggerimento del prof. Molisch, le mie esperienze ed osservazioni, nel mentre conferma pienamente i fatti da me osservati, ritiene che per la loro spiegazione basti l'ammettere la presenza di un'ossidasi, la quale provocherebbe la formazione del biossido per un processo particolare e specifico, senza che debba quasi ritenersi in rapporto a condizioni generali fisiologiche. Ma i molteplici fatti da me esposti, e dei quali ho dato qui un breve cenno, mostrano come ben altra debba ritenersi la causa, e riferibile ad un ordine di fenomeni più generale.

Ma allo scopo di meglio stabilire se tali processi debbano veramente ritenersi d'indole generale, io ho iniziato esperienze con i sali di altri corpi per ricercare se tra questi ve ne siano di quelli i quali, in seguito al processo di separazione dei ioni e di accumulo dei cationi, siano in grado di dare dei depositi insolubili e colorati. E in questo caso si tratta di ricercare se tali eventuali depositi si originino, o no, sempre nelle stesse regioni. Poichè nel primo caso, ossia se essi si riscontrino sempre negli stessi organi, negli stessi tessuti, resterebbe sempre più confermata l'ipotesi che debba trattarsi di un fenomeno fisiologico generale, quantunque si riveli soltanto con una determinata categoria di corpi, che per loro proprietà specifiche si prestano a questo esame; nel secondo caso, ossia se i vari corpi diano depositi localizzati in regioni differenti, noi avremmo a fare con tutta probabilità con fenomeni anormali, i quali toglierebbero gran parte del suo valore all'ipotesi suesposta.

Nelle mie nuove ricerche ho ottenuto finora ottimi risultati con il cerio, di cui ho sperimentato il cloruro; ed i risultati ottenuti per tre piante — *Triticum sativum*, *Zea Mays*, *Phaseolus vulgaris* — passo brevemente a descrivere.

Triticum sativum. — Il cloruro di cerio in soluzioni anche diluite in acqua distillata, arresta rapidamente lo sviluppo della giovane piantina, derivante da chicchi posti direttamente a germinare in contatto con la soluzione. Il metodo usato è quello precedentemente descritto; soltanto, invece di adoperare dischi di sughero galleggianti, sui quali era tesa della garza, si usarono dei rettangoli costruiti con bacchettine di vetro e sostenuti da piedi di vetro; sul rettangolo era tesa la garza, che si faceva arrivare in contatto del liquido. La soluzione $\frac{1}{5}$ mila arrestò quasi totalmente lo sviluppo; ad $\frac{1}{10}$ mila, $\frac{1}{20}$ mila, lo sviluppo fu discreto, quantunque molto ritardato in confronto dei lotti di controllo, specialmente nel sistema radicale. Tuttavia, le piantine si mantennero sempre bene turgide, non presentando neanche traccia di fenomeni necrotici. All'esame microscopico si riscontrò un deposito giallo perfettamente localizzato ed esclusivo delle radici. Cominciava ad apparire qua e là nel cilindro corticale, non sorpassando mai

l'endodermide. Prolungando la coltura, il deposito divenne più abbondante, riempiendo anche gran parte degli spazi intercellulari. La formazione di radici secondarie nella soluzione del sale di cerio non fu constatata, forse perchè l'azione non favorevole del sale impediva tale formazione. Concludendo: si hanno con il cerio gli identici risultati che si ottennero con il manganese, con l'uranio, con il piombo.

Zea Mays. — Furono adoperate soluzioni $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$ mila. Le radici si svilupparono poco anche nell'ultima soluzione più diluita; ma in questa i germogli crebbero bene, tanto da mostrare ben poca differenza con i lotti di controllo. L'esame microscopico mostrò il deposito bene localizzato nella radice, e precisamente nel cilindro corticale, in cui qua e là si mostrarono pieni anche gli spazi intracellulari. Nel cilindro centrale, in genere, nulla, specialmente nei primi giorni dell'esperienza; poi il deposito cominciò a mostrarsi in alcuni vasi del protoxilema. Nell'asse epicotileo, in genere, il deposito non si riscontrava, tranne che in alcuni fasci, che ne contenevano nel lume dei loro vasi. Le radici secondarie, anche in questo caso, non si formarono, e quelle che erano incipienti si arrestarono, senza mostrare alcun particolare deposito. Come nel caso precedente, anche in questo si ha la conferma di quanto fu trovato col manganese e con altri corpi.

Phaseolus vulgaris. — Questa pianta risente ancor più l'azione nociva del cerio, e si adoperarono soluzioni di cloruro $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$ mila. Ma anche in quest'ultima, l'arresto dell'accrescimento fu molto forte, tanto nelle parti aeree, quanto nelle radicali. Le piante si mantennero però sempre turgide, presentando le loro parti verdi di colore assolutamente normale e non mostrando altra differenza sui controlli se non quella di un arrestato sviluppo. Al microscopio, le radici presentarono abbondante deposito giallognolo, nelle regioni meno profonde del parenchima corticale, e nel cilindro centrale nel quale era particolarmente localizzato nelle regioni meccaniche. Il fusto, in genere, non presentò alcun deposito, e così dicasi anche delle cellule speciali albuminifere che se ne mostrarono sempre prive. Anche per le radici secondarie non si poterono compiere osservazioni positive, parimenti a quanto accadde con le altre due piante precedentemente descritte.

Quindi, anche le nuove esperienze con il *Phaseolus* confermano i risultati descritti nelle altre mie precedenti comunicazioni.

Concludendo, il cerio si comporta come il manganese, con la sola differenza che esso in paragone di questo, è nocivo per lo sviluppo delle piante, e quindi si incontra una certa difficoltà nel prolungare l'esperienza, e non è possibile di compiere osservazioni speciali intorno a taluni fenomeni legati all'accrescimento. Si comporta anche analogamente all'uranio, al piombo. Paragonando fra di loro preparati tolti da piante coltivate nei vari sali di questi corpi, la distribuzione dei depositi appare del tutto identica; la sola differenza sta nella diversa colorazione del deposito stesso.

La mancanza di depositi intorno alla formazione di nuove radici secondarie si spiega facilmente, perchè il cerio arresta tali formazioni. Quanto poi alla mancanza di depositi nelle cellule speciali albuminifere del *Phaseolus*, la cosa è parimenti spiegabile; questi depositi non si formarono, anche con il manganese, se non in determinati casi, e sempre in condizioni assai buone di sviluppo; si comprende adunque la difficoltà a manifestarsi con il cerio.

Da queste nuove ricerche adunque si può trarre un altro argomento a favore dell'ipotesi che i fenomeni osservati di diffusione e localizzazione dei cationi debbano ascriversi ad una causa generale in rapporto ai processi fisiologici che in via ordinaria si svolgono nell'organismo.

Fisiologia vegetale. — Ricerche sull'azione di nitrati isolati sul periodo germinativo dell'*Avena sativa* (¹). Nota del dott. F. PLATE, presentata dal Socio R. PIROTTA.

In una serie di ricerche intrapresa intorno all'azione di elettroliti neutri (nitrati) sul periodo germinativo dell'*Avena sativa*, ho voluto non solo studiare l'azione che ogni nitrato esercita sulla piantina, ma vedere ancora se fra i fatti biologici osservati sia normali sia anormali, e le proprietà fisiche e chimiche dei cationi, esistano determinati rapporti.

Gli elettroliti adoperati in questa prima numerosa serie di esperienze erano costituiti esclusivamente dai nitrati, laonde uno solo era l'anione adoperato. Per meglio quindi facilitare le mie ricerche, e per dare anche un ordine sistematico alle medesime, ho eseguito questo studio seguendo i diversi gruppi dall'1 8 del sistema periodico degli elementi; però del gruppo V non ho preso in esame nessun elemento per il carattere prevalentemente metalloidico di essi. In questa prima Nota, anche per ragione di spazio, esporrò i risultati ottenuti coi seguenti cationi del 1° gruppo:

L₁. Na. K. Cs. Rb. (NH₄):

In note successive mi occuperò degli altri cationi.

È cosa ampiamente e da lungo tempo dimostrata che le soluzioni in cui vivono gli organismi vegetali debbono avere una concentrazione che quasi sempre deve rimanere nei limiti del 1-5 ‰. Ma per lo studio di combinazioni determinate di ioni è stato prima nella fisiologia vegetale e poi in quella animale adottato il metodo di escludere o l'uno o l'altro, o quasi tutti gli elementi nutritivi inorganici, per poter meglio studiare così gli effetti biologici prodotti da ogni singolo elemento. Fu appunto per questa

(¹) Lavoro eseguito nel R. Istituto Botanico di Roma.

via che autori come Sachs, Knop, ecc., poterono stabilire delle determinate soluzioni nutritizie, che sono continuamente usate in laboratorio. Ma non basta vedere quali sono gli elementi utili e quali i dannosi; bisogna invece anche studiare l'azione delle diverse concentrazioni, tenendo sempre presenti anche le condizioni fisiche dell'esperienza; e ciò per poter stabilire anche un limite di velenosità, che come vedremo varia non solo da elemento a elemento, ma anche secondo le concentrazioni. Per poter far ciò occorre partire da un punto di determinata concentrazione per tutti gli elettroliti; e che io ho creduto opportuno fissare alla $N/50$. Quindi per tutti i nitrati adoperati furono stabilite le seguenti soluzioni normali:

$$N/50 \quad N/100 \quad N/200 \quad N/400 \quad N/800 \quad N/1600 \quad N/3200.$$

Ogni serie di prove veniva ripetuta per 5 volte e controllata con piantine in acqua distillata, in acqua di fonte ed in soluzione Knop. Era interessante anche studiare l'azione dell'anione NO_3 , facendo uso di soluzioni normali di acido nitrico, ma di ciò mi occuperò in seguito.

I chicchi di Avena opportunamente scelti fra i più pesanti, dopo essere stati privati delle loro glume, venivano in precedenza accuratamente lavati con acqua distillata ed alcool. Indi venivano messi su dischi di carta da filtro umidi posti in capsule Petri coperte e messi a germinare in termostato a 25° . Siccome la temperatura più elevata favorisce, e accelera lo sviluppo dell'embrione, così il periodo germinativo, nel caso mio, può considerarsi completato in media nei 15 giorni, cioè all'esaurimento dei materiali di riserva, e su questa base ho diretto le mie ricerche.

Dopo vari tentativi per trovare gli apparecchi adatti per queste esperienze, mi sono deciso alla scelta di provette di vetro di Jena (diametro mm. 35 e altezza mm. 200). Quando le piantine avevano raggiunto un certo stadio di sviluppo, venivano lavate con acqua distillata, pesate, e messe una per provetta; queste furono preventivamente lavate e sterilizzate con cura. Per ogni serie sono state eseguite le pesate, notate le curve di accrescimento sia della radice sia del caulicino, osservate le proprietà morfologiche esterne ed esaminata microchimicamente la presenza dei cationi ed anione. Come si vede trattasi in questa prima serie di ricerche più che altro di determinazioni qualitative, dovendo io invece per le ricerche quantitative procedere con altri metodi.

Al primo gruppo degli elementi, oltrechè i metalli alcalini, appartiene anche il gruppo (NH_4) . Mi occuperò dunque dei metalli alcalini, i quali hanno dato risultati veramente interessanti. Non potendo per tirannia di spazio riportare le curve più caratteristiche ottenute, mi limiterò ad esporre la media delle diminuzioni o aumenti reali ottenuti per il peso in ciascuna concentrazione rispetto al peso originale prima dell'esperienza:

	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$	$N/800$	$N/1600$	$N/3200$	Totale
KNO_3 . . . gr.	— 0.644	— 0.0358	0.194	0.1580	0.1810	0.2234	0.2928	0.7744
$RbNO_3$. . . "	0.0146	0.0254	0.1386	0.1562	0.1516	0.1734	0.1786	0.8884
$CsNO_3$. . . "	— 0.0672	— 0.0454	— 0.0216	0.0315	0.0672	0.1084	0.1192	0.1921
$NaNO_3$. . . "	— 0.0568	— 0.0324	0.0200	0.1234	0.1976	0.2230	0.2714	0.7282
$LiNO_3$. . . "	— 0.0496	— 0.0184	0.0280	0.0450	0.1376	0.1358	0.1290	0.3822
$(NH_4)NO_3$. . . "	— 0.0734	— 0.0522	— 0.324	0.0222	0.0372	0.0482	0.0596	0.0092

Dalle mie ricerche risulta anzitutto confermato che quelle parti di radici, che si trovano in contatto diretto con le soluzioni, costituiscono anche quelli organi, che direttamente reagiscono sulle proprietà favorevoli o sfavorevoli delle soluzioni. Risulta inoltre che i diversi cationi esercitano azioni specifiche diverse, come si può rilevare sia dal peso, sia dalle curve di accrescimento del germoglio e della radice, sia dalle proprietà morfologiche esterne. Quindi *nessuno di questi cationi può sostituire l'altro, ma ognuno ha delle proprietà specifiche proprie.*

Nelle *condizioni normali di vegetazione* l'aumento di peso delle piante in riguardo alla sostanza secca è uno degli indici migliori del benessere; a cui corrisponde anche un aumento del peso fresco. Nei casi presi in esame il peso fresco aumenta più o meno regolarmente con il diminuire delle concentrazioni, talchè per esempio le piantine trattate con il catione Rb raggiungono in totale il peso maggiore. Onde rispetto al peso noi otteniamo la seguente serie progressiva andando dalla media massima raggiunta alla minima di ogni serie completa, e cioè

$$Rb > K > Na > Li > Cs > (NH_4).$$

Interessanti riescono poi le curve di accrescimento sia del germoglio, sia della radice che segnano delle caratteristiche speciali per ogni catione, degne di nota, e che mi riserbo riportare per esteso nella Memoria di prossima pubblicazione. Mi basta solo per ora ricordare che per le curve di accrescimento della radice i cationi alcalini si seguono per la loro azione nell'ordine seguente:

$$Na > K > Rb > Li > Cs > (NH_4)$$

mentre per l'accrescimento del germoglio abbiamo quest'altro ordine

$$Li > Na > K > Rb > Cs > (NH_4).$$

È opportuno rilevare che le prime concentrazioni $N/50$, $N/100$ e $N/200$ sono in generale di esito mortale per le piante, fatta eccezione per il Rb, ove solo la $N/50$ si dimostra veramente nociva.

Ma nello studio delle azioni di diversi elettroliti non basta a controllare semplicemente il peso e le dimensioni raggiunte dalle piantine, ma bisogna soprattutto considerare i rapporti che passano fra i diversi organi, studiare in altri termini i rapporti correlativi in cui questi organi si trovano. Allora soltanto noi potremo costituirci un'idea esatta dei fatti osservati. Noi sappiamo che nella ontogenesi della pianta, lo sviluppo degli organi viene diretto dai così detti rapporti correlativi; vale a dire che si ammette che normalmente nei diversi organi esistano dei rapporti intimi di scambio anche in riguardo all'assunzione e localizzazione dei componenti delle ceneri più importanti: per cui la pianta nei suoi diversi organi non dispone solo in ogni momento di quantità determinate di questi componenti, ma essi medesimi vengono a costituire fra di loro dei rapporti determinati, i di cui valori procedono di pari passo col processo ontogenetico. Ma quando intervengono però delle cause meccaniche, fisiche o chimiche ad influenzare l'organismo in punti determinati di esso (nel caso nostro la parte sommersa delle radici) allora questi rapporti correlativi possono venire più o meno fortemente alterati in modo che o l'organismo, di fronte a questo nuovo stato di cose prende dei nuovi adattamenti, oppure è condannato a morire. Siccome nel caso delle piantine di avena dalle numerosissime esperienze controllo risulta che lo stato migliore dell'organismo durante il periodo germinativo è dato da una maggiore lunghezza della radice principale di fronte al germoglio, così chiamerò il rapporto fra i due accrescimenti *positivo* quando l'accrescimento della radice è maggiore di quello del germoglio, che è del resto il caso normale, e *negativo* nel caso opposto. Ben inteso che questa distinzione ha per ora valore solo pel caso preso in esame e che si riferisce solo pel periodo germinativo della piantina. Così per il KNO_3 avremo la serie seguente di rapporti:

$\frac{N}{200}$	$\frac{N}{400}$	$\frac{N}{800}$	$\frac{N}{1600}$	$\frac{N}{3200}$
1.9	3.2	6.5	0.5	— 3.3

dove il *rapporto positivo massimo raggiunto* è dato appunto dalla soluzione $\frac{N}{800}$, a cui corrisponde, difatti, anche lo sviluppo migliore delle piantine. Per il NaNO_3 abbiamo invece la graduazione seguente:

$\frac{N}{200}$	$\frac{N}{400}$	$\frac{N}{800}$	$\frac{N}{1600}$	$\frac{N}{3200}$
— 1.3	— 7.4	— 3.7	6.7	7.9

e difatti sono appunto queste due ultime piantine, in cui abbiamo il maggiore rapporto positivo, che danno anche lo sviluppo migliore di tutta la serie.

Per il CsNO_3 troviamo invece risultati quasi tutti negativi eccetto nella prima:

$N/400$	$N/800$	$N/1600$	$N/3200$
0.9	— 2.9	— 3.5	— 3.8

a cui difatti corrisponde l'esito mortale di tutte le colture della serie.

Il LiNO_3 poi, mentre presenta un graduale sviluppo del germoglio fin dalla $N/50$, la radice invece per le prime 4 soluzioni non si sviluppa affatto; poi di colpo si ha uno sviluppo forte della radice alla $N/800$ ed è da qui che la radice si mantiene nello stesso limite anche per le altre due soluzioni susseguenti: difatti abbiamo

$N/800$	$N/1600$	$N/3200$
— 1.5	— 1.9	— 3.5

a cui corrisponde difatti uno stato anormale delle piantine che verso la fine del periodo germinativo cominciano tutte ad avvizzire.

Ma il caso più interessante ci è rappresentato senza dubbio dal RbNO_3 . Esso è l'unico fra gli elettroliti alcalini esaminati, il quale permette l'accrescimento graduale sia della radice sia del germoglio fin dalla soluzione più concentrata, e che ci dà un rapporto positivo costante e con poche variazioni come risulta benissimo dalla seguente serie

$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$	$N/800$	$N/1600$	$N/3200$
0.3	0.9	1.4	0.5	1.7	0.4	0.9

Da questi rapporti risulta anzitutto che essi sono tutti positivi e variano poco fra di loro: dippiù, mentre gli accrescimenti si mantengono in limiti ristretti tanto da impedire quasi un maggiore accrescimento in altezza e lunghezza, pure le piantine raggiungono quasi tutte uno sviluppo rigogliosissimo, che è dimostrato ampiamente dalle caratteristiche morfologiche, fra cui principali è il sistema radicale fornito abbondantemente di peli lunghi e di numerosissime radici secondarie, ed il sistema fogliare che presenta fin foglie guainanti magnifiche, tutte ben sviluppate⁽¹⁾, d'un color verde intenso, e che presentano la lamina fogliare molto allargata fin dalla base, e che raggiunge una larghezza di mm. 9, mentre ordinariamente la guaina fogliare dell'Avena allo stato germinativo non supera i 5 mm.

(1) In uno dei casi le foglie guainanti misuravano rispettivamente, la prima 96 mm., la seconda 89, la terza 85, la quarta 62 di lunghezza: del resto in tutti gli altri le medie poco si discostano da queste cifre.

Come ho detto avanti, ho creduto opportuno aggiungere alla serie dei cationi alcalini anche il gruppo NH_4 che come sappiamo ha funzioni metalliche. Esso costituisce una serie di rapporti negativi.

$$\begin{array}{cccc} \text{N}/_{400} & \text{N}/_{800} & \text{N}/_{1600} & \text{N}/_{3200} \\ -1.7 & -4.4 & -3.4 & -2.6 \end{array}$$

a cui corrisponde difatti uno sviluppo assolutamente anormale e quindi mortale in tutte le piantine.

Quindi volendo ora prendere in considerazione lo sviluppo complessivo delle piantine delle diverse serie alcaline esaminate, noi otterremo la serie seguente:

$$\text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Cs} > (\text{NH}_4)$$

in cui il primo posto spetta senza dubbio al Rb, a cui in ordine decrescente seguono gli altri termini della serie. Fatta eccezione per gli ultimi due cationi, gli altri penetrano anche nella parte aerea, specialmente nei tessuti meristematici: il Cs e (NH_4) vengono invece arrestati al cilindro corticale della radice.

Riassumendo ora i risultati ottenuti per i metalli alcalini, noi possiamo elencare i detti elementi a seconda della loro azione nel modo seguente:

- 1^a serie $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ serie decrescente del peso atomico.
- 2^a " $\text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > (\text{Cs})$ peso dell'intera pianta.
- 3^a " $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Li} > (\text{Cs})$ accrescimento radice.
- 4^a " $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > (\text{Cs})$ " germoglio.
- 5^a " $\text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{L} > (\text{Cs})$ sviluppo correlativo.
- 6^a " $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} > \text{Cs}$ serie crescente del peso atomico.

Da questo quadro sintetico risulta anzitutto che nessuno degli elementi suddetti agisce secondo le proprietà chimiche finora conosciute del gruppo cui appartiene, ma ognuno ha delle proprietà biologiche specifiche, per cui le diverse serie 2^a, 3^a, 4^a e 5^a formano delle serie di transizione fra la 1^a e la 6^a. Pertanto risulta confermato che al peso secco maggiore ed al peso fresco maggiore corrisponde lo sviluppo correlativo migliore, *sempre nelle condizioni normali di vegetazione*, per cui i termini della serie 2^a e 5^a coincidono fra di loro.

Patologia vegetale. — Risposta alla Nota del dott. PETRI: « *Sul significato patologico dei cordoni endocellulari nei tessuti della vite* ». Nota della dott.^{ssa} EVA MAMELI, presentata dal Socio G. BRIOSI.

In una mia Nota precedente ⁽¹⁾ rendevo noto di aver riscontrato nei tessuti di numerose viti sane e rigogliose, provenienti da diverse parti di Italia, la frequenza di cordoni endocellulari, formazioni che, secondo il dott. Petri, erano invece in stretta correlazione con « un manifesto stato di malattia »: il *roncet*, *arricciamento* o *court-noué* della vite. E dico erano, perchè in una sua nuova Nota ⁽²⁾, in risposta alla mia, il dott. Petri pare non sia più della stessa, identica opinione.

Non potendo contrastare le mie affermazioni, facilmente verificabili da chiunque, egli mi attribuisce l'inesatta interpretazione dei risultati delle mie « superficiali osservazioni ». Eppure, a pag. 39 della Memoria ⁽³⁾ del dott. Petri sui cordoni endocellulari si legge: « Tanto nelle specie americane e loro ibridi quanto nelle varietà nostrane franche o innestate, *senza alcun carattere esterno di deperimento o di deformazione*, non ho mai trovato la presenza dei cordoni ». A me è occorso proprio il contrario, e l'interpretazione di un simile risultato non è difficile a trarsi!

Ma i due punti principali sui quali si incardina la difesa del dott. Petri sono:

1°) la formazione dei cordoni precede sempre di uno o più anni le caratteristiche manifestazioni esterne dell'arricciamento;

2°) una vite che presenta cordoni endocellulari nei tralci dell'annata non è in tutti i casi una pianta necessariamente destinata al rachitismo cronico, inguaribile.

Esaminiamo queste due nuove versioni dell'interpretazione dei risultati del dott. Petri, la seconda delle quali para abilmente l'affermazione contenuta nella prima.

Se la formazione dei cordoni precede *sempre* il *roncet*, tutte le viti da me esaminate e contenenti tali formazioni, fra uno o due anni, saranno, secondo il dott. Petri, ammalate. Anzi, alcune dovrebbero già presentare

⁽¹⁾ Mameli E., *Sulla presenza dei cordoni endocellulari nelle viti sane e in quelle affette da « roncet »* (Rend. Acc. Lincei, XXII, 879), 1913.

⁽²⁾ Petri, *Sul significato patologico dei cordoni endocellulari nei tessuti della vite*. (Rendic. Acc. Lincei, XXII, 174), 1913.

⁽³⁾ Petri L., *Ricerche sulle cause dei deperimenti delle viti in Sicilia*. (Memorie della R. Staz. di patol. veg. Roma), 1912.

qualche sintomo esterno dell' « arricciamento », perchè contengono i cordoni endocellulari nel legno di due anni. Supponiamo che ciò si avveri; in tal caso è da notare:

1°) Che molte fra le numerose viti da me esaminate provengono da zone fino ad ora assolutamente immuni da *roncet*, mentre i cordoni endocellulari si presentano in esse più o meno numerosi nel midollo e nel legno, nelle parti alte e in quelle basse della pianta, alla base dei tralci, e, qualche volta, anche in vicinanza dell'apice.

2°) Che i tralci sani da me esaminati sono stati tolti qua e là, da filari di viti sane, e che l'86 % di essi contiene i cordoni endocellulari. Conclusione: o tutti questi filari saranno fra due anni ammalati di *roncet*, o, sorprendente combinazione! io ho colto o ho ricevuto dalle diverse regioni d'Italia proprio quei tralci che fra due anni riveleranno i sintomi del male!

3°) I cordoni endocellulari vennero da me trovati anche in una vite inselvaticchita dei boschi del Ticino, i cui internodii sono naturalmente lunghi ed esili: anch'essa, purtroppo, fra due anni, diventerà, secondo il dott. Petri, rachitica e deperirà, vittima del *roncet*.

4°) I cordoni endocellulari, che già erano stati trovati in molte conifere e in 4 dicotiledoni, vennero da me trovati ⁽¹⁾ in altre 20 specie di piante dicotiledoni sanissime (appartenenti alle più svariate famiglie), alcune delle quali sono coltivate da molti anni nelle serre dell'Orto botanico di Pavia, ove trascorrono non solo l'inverno, ma l'intera primavera. È dunque esclusa per queste piante l'azione dei freddi primaverili, ai quali il dott. Petri attribuisce la formazione dei cordoni.

Per ciò che riguarda la seconda affermazione del dott. Petri (e cioè che una vite presentante i cordoni endocellulari non è necessariamente destinata al rachitismo *cronico*, inguaribile), non posso far a meno di metterla a confronto con l'altra affermazione compresa in un sunto delle proprie ricerche, pubblicato dallo stesso Autore! ⁽²⁾ « En résumé, on peut dire que la formation et la localisation des cordons endocellulaires précèdent et accompagnent toutes les manifestations du court-noué; et quoique les rapports qui existent entre ces anomalies et la maladie ne soient pas encore définitivement établis, par suite de leur constante et exclusive formation dans toutes les vignes atteintes par cette forme du rachitisme, on peut les regarder comme un symptôme interne du court-noué chronique au même titre que les déformations des organes aériens sont considérées comme des symptômes externes ».

La contraddizione tra le due affermazioni non potrebbe essere più evidente!

⁽¹⁾ I risultati completi di queste ricerche e di quelle sulle viti sane verranno pubblicati negli « Atti dell'Istituto Bot. di Pavia », ove vennero eseguite.

⁽²⁾ *Revue de phytopathologie appliquée*, I, 3, an. 1913.

Infine il Petri dice che nelle viti presentanti cordoni endocellulari « si deve ammettere *per lo meno* uno stato patologico latente ». Egli invoca a questo proposito l'appoggio dell'autorevole opinione del Raatz, il quale avrebbe riconosciuto la natura patologica di queste formazioni nelle Conifere. Il Raatz le chiama invero « mostruosità » ⁽¹⁾, « formazioni anormali », attribuendole a speciali condizioni climatiche; ma è bene non dimenticare che egli non fa che un'ipotesi, e la espone con tutta riserva ⁽²⁾. Inoltre, di contro a tale opinione del Raatz sta quella del Müller ⁽³⁾, che è perfettamente opposta, poichè quest'A. trovò i cordoni endocellulari in Conifere cresciute sotto i climi più diversi: nell'Imalaja, nelle foreste della Turingia e in un tepidario.

Le mie ricerche confermano l'opinione del Müller, poichè anch'io ho riscontrato i cordoni endocellulari nel legno di alcune conifere (*Sciadopyx verticillata* e *Araucaria excelsa*) tenute in serre riscaldate.

Rispetto alla localizzazione dei cordoni endocellulari nei diversi tessuti e nei diversi punti di un tralcio, ricordo, e confermo, che io trovai i cordoni in tralci alti e bassi appartenenti ad una stessa pianta sana, ed in meristalli basali e superiori appartenenti ad uno stesso tralcio sano. E osavo affermare che le mie osservazioni contrastavano, come effettivamente contrastano, con le seguenti affermazioni del dott. Petri:

« 1°) Io ho notato che quando la formazione dei cordoni avviene contemporaneamente nella parte alta e in quella bassa della pianta, *il deperimento è più repentino e più grave* ».

« 2°) Nei tralci verdi o legnosi, i cordoni endocellulari si formano costantemente negli internodii basali; solo in piante *malate da molto tempo* queste anomalie si possono trovare negli internodi superiori ».

Anche l'interpretazione di queste due recise affermazioni del dott. Petri non era difficile!

Ma v'è di più. Continuando le mie ricerche sulle viti sane, io trovai alcuni cordoni endocellulari nel midollo e nel legno ⁽⁴⁾ del 15° internodio (vicinissimo all'apice) di un tralcio di un anno, sanissimo, della varietà « Appesorgia nera », proveniente da Cagliari, ove l'annata fu, più che di solito, calda ed asciutta. Faccio notare che il tralcio in parola, grossissimo e rigoglioso, venne da me esaminato nell'agosto; è presumibile che almeno le sue parti apicali non avessero subito l'azione dei freddi primaverili!

⁽¹⁾ Raatz W., *Die Stabbildungen in secundären Holzkörper der Bäume und die Initialentheorie* (Pringsheim's Jahrb., 23, 567), 1892.

⁽²⁾ Pag. 582, loc. cit.: *Trotz meines umfangreichen Materials vermag ich diese Frage nicht endgültig zu lösen, denn neben den die obige Annahme stützenden Fällen kommen auch Ausnahmen häufig genug vor* ».

⁽³⁾ Müller C., *Ueber die Balken in den Holzelementen der Coniferen* [Ber. d. D. Bot. Gesellsch., 8 (17)], 1890

⁽⁴⁾ I cordoni del legno e del libro hanno origine dalle cellule del cambio.

Si confronti ora questo risultato con la seguente affermazione del dott. Petri:

« Il cambio dei giovanissimi internodi vicini all'apice non reagisce con la formazione dei cordoni. Quando un tralcio presenta i cordoni sino agli estremi internodi, si tratta di un fatto che può avvenire *solo in una pianta già da tempo ammalata* ».

Il dott. Petri nella sua Nota più recente, aggiunge che negli ultimi internodi la formazione dei cordoni può avvenire, o quando gli abbassamenti di temperatura si verificano molto tardi, o « indipendentemente dall'influenza diretta del freddo », quando « si tratta di tralci derivati da ceppi nei quali la formazione dei cordoni data da diversi anni ». Ora, nel caso da me citato, quale di queste due cause invocheremo? Non l'intervento di abbassamenti di temperatura; non la malattia della pianta, malattia che dovrebbe già essere palese per i caratteri esterni; quale dunque?

Ancora più imbarazzante è tale domanda di fronte al fatto seguente: i cordoni endocellulari vennero da me trovati in numero notevole anche nei tessuti di viti sane, coltivate da quattro o cinque anni in serra calda, nello stabilimento Pirovano, a Vaprio d'Adda. Esse diedero, anche quest'anno, abbondanti frutti, ed i loro internodi e le loro foglie sono perfettamente normali.

CONCLUSIONI.

1°) La ricerca dei cordoni endocellulari nei tessuti di numerose specie Dicotiledoni *perfettamente sane* mi ha dato risultato positivo;

2°) i cordoni endocellulari vennero da me trovati, più o meno numerosi, nei tessuti di viti *sane* coltivate nelle condizioni climatiche più diverse: dalla montagna (a 650 m. sul mare) alla serra calda.

In opposizione a quanto ha ripetutamente affermato il dott. Petri, appare quindi evidente che non v'è alcuna correlazione, nè fra la presenza dei cordoni endocellulari e un qualsiasi stato patologico della pianta che li contiene, nè fra queste formazioni e gli abbassamenti di temperatura.

Senza dubbio anche questi fatti, come i precedenti, parranno al dott. Petri « i meno degni di essere discussi » (1). Pur tuttavia, essi sono di per sè così eloquenti che a me pare non metta conto di commentare simili frasi, che non valgono certo ad impedire che la verità si imponga.

(1) l. c. pag. 174.

Fisiologia. — *Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maidica. Utilizzazione delle sostanze azotate nell'uomo* ⁽¹⁾. Nota V di S. BAGLIONI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

I. Le ricerche furono eseguite dal dott. G. Amantea (assistente dell'Istituto) e dal dott. F. Fidanza su se stessi, allo scopo di stabilire le modificazioni prodotte nel ricambio materiale azotato dall'alimentazione con prodotti di mais, ingeriti invece dei prodotti usuali di frumento. Gli individui prescelti per l'esperimento, due giovani di 27 anni (G. A.) e di 26 anni (F. F.), sani, del peso di kg. 67 (G. A.) e kg. 74 (F. F.) e dell'altezza di m. 1.78 (G. A.) e di m. 1.76 (F. F.), non usavano nella loro dieta abituale prodotti maidici. Si trattava quindi di vedere come reagisce l'organismo umano, *non abituato* all'ingestione di mais, ad un'alimentazione mista maidica.

Il piano delle ricerche doveva risultare da:

a) un *periodo preparatorio*, durante il quale i due individui da esperimento, continuando la loro dieta comune e il loro tenore di vita, si alimentavano a sazietà di cibi liberamente scelti, di cui però si stabiliva esattamente il peso e l'azoto ingeriti. Si raccoglievano separatamente le fecce e le urine per determinarne l'azoto eliminato col metodo Kjeldahl, secondo le norme indicate nel trattato dei metodi biochimici di Abderhalden. Si stabiliva così il bilancio giornaliero dell'azoto.

b) *Periodo sperimentale*, durante il quale i due individui, continuando il loro tenore di vita, si alimentavano a sazietà di cibi liberamente scelti, ad eccezione della polenta, che ingerivano costantemente *ad libitum* in sostituzione dei derivati del frumento (per es. maccheroni). Determinazioni analoghe alle precedenti dell'azoto introdotto ed eliminato coll'urina e colle fecce, fornivano i dati pel bilancio dell'azoto dei giorni di questo secondo periodo.

c) *Periodo terminale*, durante il quale essi tornavano alla loro dieta comune, escludendo alimenti maidici.

Solo G. A. fu in grado di portare a termine l'intero piano di ricerche; mentre F. F. lo dovè interrompere verso la fine del secondo periodo.

La durata complessiva delle esperienze fu di 17 giorni per G. A. (27 gennaio-12 febbraio 1912), di cui 7 giorni costituirono il periodo pre-

⁽¹⁾ Ricerche eseguite nell'Istituto fisiologico della R. Università di Roma.

paratorio, 7 giorni il periodo sperimentale e 3 giorni il periodo terminale; di 13 giorni per F. F. (27 gennaio-8 febbraio 1912), di cui 9 giorni furono occupati dal primo periodo e 4 dal secondo. Lo stato di salute si mantenne per entrambi ottimo; il peso del loro corpo non subì oscillazioni notevoli. G. A. passava dieci ore circa della giornata in laboratorio, studiando a tavolino o sperimentando; il resto del giorno consumava riposando (8-9 ore di sonno), passeggiando (3-4 ore), un'ora era occupata da ciascun pasto. F. F. si levava alle sette; sino a mezzogiorno era occupato colle lezioni; nel pomeriggio studiava due o tre ore; il resto della giornata consumava al passeggio o al riposo. Entrambi prendevano la mattina caffè con o senza pane; il primo pasto alle 13, l'ultimo alle 21, scegliendo a volontà i cibi; cercavano di attenersi il più possibile alla loro dieta ordinaria. Nel periodo sperimentale aggiunsero polenta ben cotta, ben condita e fatta della migliore farina di mais. Anche in questo periodo non esclusero mai, del tutto, pane di frumento. Per rendere più chiaro il metodo di alimentazione, riferisco i dati dei cibi introdotti nella prima giornata del primo, del secondo e del terzo periodo per G. A., del primo e del secondo per F. F.

TABELLA I.

Ricerche su G. A.

Alimentazione della		Pane	Formaggio	Sardine	Pasta	Burro	Carne	Patate	Castagne	Zucchero
I	giornata	gr. 411	gr. 58	gr. 35	gr. 200	gr. 35	gr. 150	gr. 50	gr. 50	gr. 15
VIII	"	Pane gr. 175	Formaggio gr. 10	Polenta gr. 1500	Carne gr. 140	Grasso di maiale gr. 60	Vino cm ³ 200	Fichi secchi gr. 105	Zucchero gr. 15	
XV	"	Pane gr. 275	Formaggio gr. 70	Sardine gr. 40	Pasta gr. 250	Carne gr. 150	Grasso di maiale gr. 10	Zucchero gr. 25		

Ricerche su F. F.

I	giornata	Pane gr. 266	Formaggio gr. 60	Pasta gr. 250	Carne gr. 150	Zucchero gr. 30	Burro gr. 46	Sardine gr. 25	Vino cm ³ 500
X	"	Pane gr. 140	Formaggio gr. 50	Polenta gr. 790	Carne gr. 100	Zucchero gr. 15	Burro gr. 25	Vino cm ³ 750	

TABELLA II (G. A.).

GIORNI	N introdotto gr.	FECCE			N assorbito gr.	URINA		N Bilancio gr.
		fresche gr.	seuche gr.	N gr.		cms	N gr.	
Periodo preparatorio.								
I	19.97	271	53	2.36	17.61	1300	15.66	+ 1.95
II	21.19	148	20.70	1.03	20.16	2080	8.74	+ 11.42
III	18.53	117.50	26	1.39	17.14	1125	12.45	+ 4.69
IV	21.57	226	32	1.41	20.16	1375	16.96	+ 3.20
V	19.09	175	32	1.32	17.77	1400	16.63	+ 1.14
VI	22.73	171	29.50	1.50	21.23	1340	16.15	+ 5.08
VII	20.91	300	48	2.43	18.48	1170	15.08	+ 3.40
Media	20,57	201,21	34,45	1,59	18,93	1398	14,52	+ 4,41
Periodo sperimentale.								
VIII	12.84	270	52	2.52	10.32	1850	16.38	— 6.06
IX	14.40	296	59	2.65	11.75	2080	14.57	— 2.82
X	16.90	200	40	1.96	14.94	2100	13.53	+ 1.41
XI	13.84	243	51	2.11	11.73	1960	12.80	— 1.07
XII	12.92	348	68.50	2.99	9.93	2175	14.93	— 5.00
XIII	11.70	140	30	1.27	10.43	2025	13.05	— 2.62
XIV	13.04	150	50	2.06	10.98	2050	12.06	— 2.08
Media	13,66	235	50,07	2,23	11,44	2034	13,90	— 2,60
Periodo terminale.								
XV	18.75	228	47	2.10	16.65	1925	15.80	+ 0.85
XVI	20.61	205	38	2.09	18.52	1970	13.49	+ 0.03
XVII	20.49	130	23	1.96	18.53	1675	15.30	+ 3.23
Media	19,95	187	36	2,05	17,90	1856	16,53	+ 1,37

TABELLA III (F. F.).

GIORNI	N introdotto gr.	FECCE			N assorbito gr.	URINA		N Bilancio gr.
		fresche gr.	secche gr.	N gr.		cms	N gr.	
Periodo preparatorio.								
I	20.62	24	7	0.42	20.20	760	13.67	+ 6.53
II	21.76	21	8	0.43	21.33	1053	18.76	+ 2.57
III. . . .	21.53	96	34	1.62	19.91	990	21.08	— 1.17
IV	—	—	—	—	—	—	—	—
V	15.34	53	19	0.95	14.39	635	12.70	+ 1.69
VI	21.02	120	33	1.80	19.22	852	17.31	+ 1.91
VII	22.31	90	23	1.20	21.11	960	17.32	+ 3.79
VIII	18.07	87	23	1.33	16.74	700	12.65	+ 4.09
IX	21.25	93	38	1.09	20.16	950	17.08	+ 3.08
Media	17.98	64	20	0.98	17.00	766	14.50	+ 2.81
Periodo sperimentale.								
X	11.15	119	30	1.60	9.55	760	14.80	— 5.35
XI	13.19	114	28.50	1.38	11.81	800	14.21	— 2.40
XII	12.28	56	11	0.48	11.80	900	14.28	— 2.48
XIII	14.03	112	28	1.29	12.74	700	12.18	+ 0.56
Media	12.66	100	24.37	1.18	11.47	790	13.86	— 2.41

Nelle tabelle II e III sono raccolti i dati ottenuti nei due individui durante i tre periodi di esperimento. Da queste tabelle risulta che durante il secondo periodo, in cui fu assunta polenta:

1°) si introdusse una quantità minore di N (gr. 13.66 in media contro 20.57 del primo periodo e 19.95 del terzo, in G. A.; gr. 12.66 contro 17.98 in F. F.);

2°) si emise una quantità maggiore di fecce (gr. 235, allo stato fresco, e 50.07, secche con 2.23 di N, contro 201.21, rispettz. 34.45 con 1.59 di N del primo periodo e 187, rispettz. 36 con 2.05 di N del terzo, in G. A.; gr. 100, rispettz. 24.38 con 1.18 di N contro 64 e 20 con 0.98 N in F. F.);

3°) fu assorbita una quantità relativamente e assolutamente minore di N (gr. 11.44 in media, contro 18.93 del primo periodo e 17.90 del terzo, in G. A.; gr. 11.47 contro 17.00 in F. F.);

4°) si emise una quantità maggiore di urina (cm³. 2034, in media, contro 1398 del primo periodo e 1856 del terzo, in G. A.; 790 contro 766 in F. F.), che però conteneva una quantità minore di N (gr. 13.90 in media, contro 14.52 e 16.53, in G. A.; 13.86 contro 14.50 in F. F.);

5°) il bilancio dell'azoto si chiuse con perdita (di -2.60 gr., in media giornaliera, contro +4.41 e +1.37 in G. A.; -2.41 contro +2.81 in F. F.).

Varie ragioni possono essere invocate per interpretare questi fatti, che del resto erano stati in gran parte rilevati dai ricercatori precedenti. Riservando la discussione alla fine delle mie ricerche, qui mi limiterò ad osservare che la minore introduzione di N con la polenta è in gran parte conseguenza della preparazione culinaria di questa vivanda, che essendo molto ricca di acqua, assume un grande volume, per cui lo stomaco non abituato raggiunge ben presto il senso di sazietà. Che ciò sia vero, è anche dimostrato dall'altro fatto, che si emette una maggior quantità di urina. Questa sarebbe però una ragione estrinseca d'inferiorità del valore alimentare dei prodotti maidici, poichè si potrebbe ovviare a questo inconveniente ricorrendo a una preparazione culinaria più razionale, ossia meno ricca di acqua. Nei dati surriferiti mi pare però sia contenuta una ragione intrinseca d'inferiorità, pel fatto, cioè, che l'alimentazione maidica, anche molto limitata e mista a cibi ordinari, produce una maggiore quantità di fecce con una conseguente maggiore perdita di N.

II. Questa seconda serie di ricerche fu parimenti eseguita nel 1912 dai dottori G. Amantea e F. Fidanza su un individuo abituato dall'infanzia alla dieta maidica. In esso fu studiata, con procedimento identico, l'influenza dell'alimentazione maidica esclusiva in confronto a quella frumentaria. Inoltre furono eseguite alcune ricerche analitiche delle fecce.

A. B., contadino, di Magliano di Tenna (Ascoli Piceno), di anni 35, sano, alto m. 1,53, del peso di kgr. 51.

Nel periodo preparatorio (di tre giorni) seguì la sua dieta abituale (pane di mais, ceci, formaggio e vino), che egli stesso si scelse a volontà.

Nel II periodo (di sette giorni) si alimentò sino alla sazietà di pane di mais, polenta di mais, formaggio e vino (con alquanto grasso che servì da condimento).

Nel III periodo (di cinque giorni) si alimentò *ad libitum* di pane di frumento, polenta di frumento, formaggio e vino (più il grasso che servì da condimento).

Durante tutti i tre periodi il contadino passò una gran parte delle sue giornate lavorando in un giardino attiguo all'istituto fisiologico; senza compiere però lavori eccessivi.

Fu continuamente e scrupolosamente sorvegliato.

Nella tabella IV sono raccolti i dati delle ricerche sull'utilizzazione dell'N; nella tabella V quelli delle ricerche sulle fecce.

TABELLA IV (A. B.).

GIORNI	N introdotto gr.	FECCE			N assorbito gr.	URINA		Bilancio N gr.	Peso del corpo kg.
		Umide gr.	Secche gr.	N gr.		cm ³	N gr.		

Periodo preparatorio.

I . . .	20.18	262	55	2.40	17.78	735	11.08	+ 6.70	51
II . . .	17.84	580	100	4.15	13.69	640	9.13	+ 4.56	
III . . .	22.77	500	101.5	4.65	18.12	545	9.73	+ 8.39	
Media	20,26	447	85.5	3,73	16,53	640	9,98	+ 6,55	

Periodo sperimentale di alimentazione maidica.

IV . . .	12.67	425	90.5	4.34	8.33	680	9.22	— 0.89	
V . . .	15.79	340	48	2.12	13.67	985	8.53	+ 5.14	
VI . . .	16.95	695	131	5.69	11.26	1130	7.72	+ 3.54	
VII . . .	16.20	455	87	3.46	12.74	1350	7.90	+ 4.84	
VIII . . .	14.44	430	75	2.48	11.96	1135	7.25	+ 4.71	
IX . . .	15.25	530	93	3.83	11.42	1570	8.80	+ 2.62	
X . . .	13.65	380	67	3.00	10.65	1650	8.55	+ 2.10	
Media	14,99	465	84.5	3,56	11,43	1214	8,27	+ 3,26	

Periodo di alimentazione frumentaria.

XI . . .	15.56	240	46	2.11	13.45	1235	10.00	+ 3.45	52.5
XII . . .	17.47	200	29	1.52	15.95	1530	12.60	+ 3.35	
XIII . . .	15.52	170	41	2.58	12.94	1295	10.20	+ 2.74	
XIV . . .	14.85	140	19.5	1.13	13.72	1500	11.77	+ 1.95	
XV . . .	14.80	127	33	2.07	12.73	1055	10.17	+ 2.56	
Media	15,44	175	31,5	1,88	13,76	1403	10,94	+ 2,81	

TABELLA V.

GIORNI	FECCE		N totale gr.	N dell'estratto acquoso gr.	N dell'estratto alcolico gr.	Residuo secco dell'estratto acquoso gr.	Residuo secco dell'estratto alcolico gr.
	Umide gr.	Secche gr.					
<i>Periodo preparatorio.</i>							
I	262	55	2.40	0.95	0.58	9.24	10.31
II	580	100	4.15	1.74	1.33	18.00	16.25
III	500	101.5	4.65	1.88	1.54	20.30	21.57
Media	447	85,5	3,73	1,52	1,15	15.84	16.04
<i>Periodo di alimentazione maidica.</i>							
IV	425	90.5	4.34	1.11	0.95	18.10	18.55
V	340	48	2.12	0.60	0.53	9.22	8.98
VI	695	131	5.69	1.39	1.56	25.65	31.72
VII	455	87	3.46	1.02	1.07	17.40	17.92
VIII	430	75	2.48	0.80	0.68	15.15	15.37
IX	530	93	3.88	0.94	0.81	19.49	18.97
X	380	67	3.00	0.57	0.52	10.93	11.39
Media	465	84,5	3,56	0,94	0,87	16.56	17.58
<i>Periodo di alimentazione frumentaria.</i>							
XI	240	46	2.11	0.70	0.61	10.24	9.66
XII	200	29	1.52	0.45	0.59	7.72	8.87
XIII	170	41	2.58	0.68	0.72	9.02	8.77
XIV	140	19.5	1.13	0.37	0.38	5.05	6.28
XV	127	33	2.07	0.60	0.60	7.16	7.65
Media	175	31,5	1,88	0,56	0,58	7.84	8.25

Dai dati della tabella IV, confrontati con quelli della serie I, risulta chiaramente la grande influenza che, nell'utilizzazione di N dell'alimentazione maidica, ha l'abitudine a tale dieta. Nel contadino non si ebbe, infatti, anche quando si alimentò quasi esclusivamente di prodotti maidici, un *deficit* (ad eccezione del IV giorno) nel bilancio dell'N.

L'inferiorità del valore alimentare del mais, in confronto al frumento, emerge, tuttavia, anche da queste ricerche. Essa è dimostrata, in genere, dagli stessi fatti rilevati nelle ricerche precedenti; ossia, minor quantità di azoto introdotto, maggior quantità di N perduto colle fecce e, quindi, minor quantità di N assorbito, minor quantità di N eliminato coll'urina. Anche qui si notò che l'alimentazione maidica produce una molto maggiore quantità di fecce. Dai dati della tabella V non si può arguire che la maggior quantità di N fecale della dieta maidica provenga da sostanze azotate solubili in alcool (per es. zeina).

Il fatto, poi, che, durante il III periodo di alimentazione frumentaria, si eliminò parimenti una grande quantità d'urina, come nella dieta maidica, dimostra che ciò non dipende dall'ingestione di prodotti maidici (come l'altro fatto della minor quantità di N eliminato coll'urina), ma sibbene dalla

forma di preparazione del cibo: tanto nel II quanto nel III periodo A. B. assumeva farine cotte, impastate con molta acqua (polenta di mais o di frumento).

III. La terza serie di ricerche fu eseguita dal dottor G. Amantea sulla signora A. R., di anni 49, alta m. 1.57, del peso di 60,3 kg., sana, studentessa in medicina, vegetariana, convinta delle dottrine di Fletcher; mostrò sempre grande interesse ai risultati delle ricerche, cui si era offerta spontaneamente. La serie delle ricerche durò dieci giorni (dal 29 dicembre 1912 all'8 gennaio 1913); fu interrotta per sopravvenuto malessere. Consta di tre periodi: nel primo periodo (di 4 giorni) assumeva sino alla sazietà, nei due pasti quotidiani, polenta di farina di frumento, condita con burro, poi carote crude, mele crude, fichi secchi e acqua a volontà. Nel secondo periodo (di 4 giorni) assumeva gli stessi cibi, sempre *ad libitum*, ad eccezione della polenta di frumento, che sostituiva con polenta, preparata allo stesso modo, di farina maidica. Nel terzo periodo (di 2 giorni) assunse a volontà, invece di farine, carne di manzo arrostita con olio di oliva, e pane di frumento. In media ingeriva giornalmente: gr. 170-205 di farina di frumento, rispettivamente gr. 229-244 di farina di mais, ovvero gr. 216-225 di pane più gr. 116-125 di carne: inoltre gr. 42-146 carote; gr. 108-402 mele; gr. 72.5-100.5 fichi secchi; 22.5-30 burro (rispett. 50 cc. olio con la carne); cc. 40-240 acqua.

Il senso di sazietà (a masticazione prolungata, secondo Fletcher) fu sempre raggiunto in ogni pasto: la polenta di mais fu assunta più volentieri di quella di frumento; la carne e il pane più volentieri della prima.

Nella tabella VI sono raccolti i dati ottenuti.

TABELLA VI (A. R.).

GIORNI	Peso del corpo kgr.	N introdotto gr.	FECCE			N assorbito gr.	URINE		N Bilancio gr.
			Fresche gr.	Secche gr.	N gr.		cms	N gr.	
<i>Alimentazione frumentaria.</i>									
I . . .	60.30	2.96	84	29	1.32	1.64	1270	4.27	— 2.63
II . . .	—	2.63	—	—	—	2.63	705	3.77	— 1.14
III . . .	—	2.85	—	—	—	2.85	570	3.51	— 0.66
IV . . .	—	2.93	12	5	0.23	2.70	420	3.59	— 0.89
Media	60,30	2,84	48	17	0,77	2,45	741,25	3,78	— 1,33
<i>Alimentazione maidica.</i>									
V . . .	59.00	3.30	40.5	16	0.67	2.63	775	4.90	— 2.27
VI . . .	—	2.49	35	11.5	0.47	2.02	615	3.87	— 1.85
VII . . .	—	3.15	87	30.5	1.20	1.95	710	3.80	— 1.85
VIII . . .	—	3.08	260	79.5	3.12	0.04	590	3.20	— 3.25
Media	59,00	3,00	105,62	34,37	1,34	1,68	672,50	3,94	— 2,30
<i>Alimentazione mista.</i>									
IX . . .	58.1	6.87	30	10	0.38	6.49	250	3.37	+ 3.12
X . . .	58.1	6.70	215	76	3.47	3.23	300	5.28	— 2.05
Media	58,1	6,78	122,5	43	1,92	4,86	275	4,32	+ 0,53

Da questi dati risulta chiaramente, che durante i primi due periodi di dieta esclusivamente vegetale avemmo un caso tipico di iponutrizione; il bilancio giornaliero di N si chiuse sempre con *deficit* e, corrispondentemente, anche il peso di corpo diminuì di più di un kg. Limitandoci al confronto del periodo di dieta frumentaria con quello di dieta maidica, vediamo che con la polenta di mais s'introdusse maggior quantità di N, di cui però si assorbì relativamente e assolutamente meno in confronto della polenta di frumento. La quantità delle fecce fu anche qui maggiore nella dieta maidica, mentre (come nella serie II) la quantità dell'urina oscillò intorno alla stessa cifra. Il *deficit* di N, nel bilancio, fu parimenti maggiore durante la dieta maidica.

L'inferiorità relativa del valore alimentare del mais si manifesta, quindi, colle stesse note anche nella presente serie di ricerche, da cui emerge però, anche, che l'alimentazione esclusiva con prodotti di frumento ha valore notevolmente inferiore all'alimentazione mista di carne e pane. Nel terzo periodo vediamo infatti che si raddoppiò l'azoto introdotto, si triplicò quello assorbito, diminuì la quantità delle fecce e dell'urina, e il bilancio dell'N si chiuse con guadagno.

MEMORIE

DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

E. GRILL: *I minerali dell'isola di Nisiro (Mar Egeo)*. Pres. dal Corrisp. F. MILLOSEVICH.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA dà il triste annuncio della morte del Socio straniero prof. EDWIN KLEBS, mancato ai vivi il 23 ottobre 1913; apparteneva il defunto Socio all'Accademia, per la Patologia, sino dal 20 settembre 1887.

Il Presidente BLASERNA annuncia che è presente il prof. TROWBRIDGE della Università di Princeton, e che assiste per la prima volta alla seduta il prof. FEDERICO MILLOSEVICH testè eletto Corrispondente; ed a nome dell'Accademia dà il benvenuto ad entrambi.

Lo stesso PRESIDENTE comunica un invito per le onoranze che saranno tributate al Socio Senatore DALLA VEDOVA, in occasione del suo 80° genetliaco. .

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, richiamando l'attenzione dei Colleghi su quelle del Corrispondente FUSARI, del Socio straniero PICKERING e dei signori ALADÀR, DEHAUT e STEENSTRUP, e facendo particolare menzione dell'opera del prof. A. BÉGUINOT: *La vita delle piante superiori nella laguna di Venezia*.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

presentate nella seduta del 7 dicembre 1913.

- ACHIARDI (D') G. — I. Strüverit. II. Warwickit. (Separat-Abdruck aus «Handbuch der Mineralchemie», B. III.). Dresden, 1913. 8°.
- AGABITI AUG. — La tortura sepolcrale. (Il nostro pericolo più spaventoso). Roma, 1913. 8°.
- AGAMENNONE G. — Gli pseudo-terremoti. (Estr. da «Riv. di astron.», an. VII). Torino, 1913. 8°.
- AGAMENNONE G. — I terremoti della Cina. (Estr. da «Riv. di astron.», an. VII). Torino, 1913. 8°.
- AGAMENNONE G. — I fenomeni luminosi del terremoto. (Estr. da «Riv. di astron.», an. VII). Torino, 1913. 8°.
- AGAMENNONE G. — Le case che si sfasciano e i terremoti. (Estr. da «Riv. di astron.», an. VII). Torino, 1913. 8°.
- Annali di matematica pura ed applicata, serie III, tom. XXI. (Dedicato alla memoria di Lagrange). Milano, 1913, 8°.
- BALDUCCI E. — Della Somateria mollissima (Linn.) uccisa al forte dei marmi a Marina di Pisa. (Estr. da «Riv. ital. di ornitologia», an. II). Bologna, 1913. 8°.
- BARDUZZI D. — Prelezione al corso libero di storia antica delle scienze mediche nella R. Università di Siena, 1912-13 (Estr. da «Riv. di st. crit. delle scienze med. e nat.», an. IV). Grottaferrata, 1913. 8°.
- BARDUZZI D. Acque minerali naturali, ed acque artificialmente mineralizzate. (Estr. dagli «Atti del XI Congresso nazionale di idrologia, climatol. ecc.», an. 1912). Perugia, 1913. 8°.
- BARDUZZI D. — Della vigilanza delle sorgenti idro-minerali, e della necessità di una periodica rinnovazione delle loro analisi chimiche e bacteriologiche. (Estr. degli «Atti del XI Congr. naz. d'idrologia ecc.», an. 1912). Perugia, 1913. 8°.
- BASSANI. FR. — Sopra una nuova fumarola nel fondo della solfatara di Pozzuoli. (Estr. «Rend. della Accad. di Sc. fis. e mat. di Napoli», 1913). Napoli, 1913. 8°.
- BÉGUINOT A. — Ricerche culturali sulle variazioni delle piante. II. Il polimorfismo nel ciclo di Salsola Kali L. ed i suoi fattori. (Estr. dagli «Atti dell'Accadem. sc. Veneto-Trentino-Istria», an. VI). Padova, 1913. 8°.
- BÉGUINOT A. — Ricerche culturali sulle variazioni delle piante. I. (Estr. dalla Riv. «Malpighia»). Catania, 1911. 8°.
- BERLESE A. — Intorno alla metamorfosi degli insetti. (Estratto dal «Redia», vol. IX) Firenze, 1913. 8°.
- BERLESE A. — Acari nuovi. (Estratto dal «Redia», vol. IX). Firenze, 1913. 8°.
- BURALI-FORTI C. — II. Applications à la mécanique et à la physique. (Analyse vectorielle générale.) Pavie, 1913. 8°.
- CAPRIOLI S. — Sull'energia e la materia Napoli, 1913, 8°.
- CARTON D. — Un chapitre de la lutte entre la broussaille et la culture dans l'Afrique du nord. L'Olivier sauvage (Extr. du «Compte Rendu du Congr. nation. des Soc. franc. de géographie», 1911). Lilla, 1912. 8°.
- CAVAZZA F. — Influenza di alcuni agenti chimici sulla fecondità del «Bombix Mori» e sul sesso delle nuove prodotte. Firenze, 1913. 8°.
- CHISTONI C. — Eugenio Semmola. (Estr. dall'«Annuario della R. Univ. di Napoli» 1911-12). Napoli, 1912. 8°.
- COLONNETTI G. — Sulla teoria degli archi. (Estr. dagli «Atti della R. Accad. di Sc. di Torino, 1912-13). Torino 1913. 8°.

- CORTESI F. — Relazione sulle piante raccolte nel Karakoram dalla spediz. di S. A. R. il duca degli Abruzzi. Bologna, 1912. 8°.
- DEL GUERCIO G. — Nuova contribuzione alla conoscenza dei nemici dell'olivo. (Estr. dal « Redia », vol. IX). Firenze, 1913. 8°.
- DUHEM P. — Études sur Léonard de Vinci. Paris, 1913. 8°.
- EREDIA F. — Il clima di Roma. Esame delle osservazioni meteorologiche dal 1872 al 1910. (R. Uffici centr. di meteorologia e di geodinamica). Roma, 1911. 8°.
- FISCHER E. — Studio sulle sorgenti di Serino. (Estr. dagli « Atti del R. Istituto d'incoraggiamento di Napoli », ser. VI, vol. X). Napoli, 1913. 8°.
- FRITSCHÉ H. — Die Bestimmung der Elemente des Erdmagnetismus und ihrer zeitlichen Aenderungen. Riga, 1913. 8°.
- GIORDANO F. — Bases pour les essais des instruments de travail mécanique du sol. La détermination rationnelle des caractères physiques du sol. S. l. nec. d. 8°.
- GIUFFRIDA-RUGGERI V. — I cosiddetti precursori dell'uomo attuale nel sud-America (Estr. « Archivio per l'antropol. e la etnol. » vol. 42). Firenze, 1913. 8°.
- GIUFFRIDA-RUGGERI V. — Distribuzione e origine dei gruppi umani dell'Africa Nord-Orientale. (Con una carta geografica). (Estr. dall'« Archivio per l'antropol. e la etnologia », vol. 43). Firenze, 1913. 8°.
- GUERRIERI E. — Curva di luce di Mira Ceti durante gli anni 1912-12. (Estr. dal « Rend. della R. Accad. di scienze fis. e mat. di Napoli », 1913). Napoli, 1913. 8°.
- GUERRIERI E. — Saggio di determinazione della estinzione atmosferica per Capodimonte (Napoli). (R. Osserv. astr. di Capodimonte). Napoli, 1913. 8°.
- GUERRIERI E. — Nova (18. 1912) Geminorum 2, posizione media al 1912. 0 (Estr. dal « Rend. della R. Accad. di sc. fis. e mat. di Napoli », 1913). Napoli, 1913. 8°.
- GUERRIERI E. — Sulla variazione di luce della Nova (18. 1912) Geminorum 2. (Estr. dalle « Memorie della Società degli spettroscopisti ital. » vol. II). Catania, 1913. 4°.
- HELMERT VON F. B. — Die Bestimmung des Geoids in Gebiete des Harzes. (Sonderabd. aus « Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. der Wissenschaften », Bd., XXVIII). Berlin, 1912. 8°.
- HILBERT D. — Ueber die diophantischen Gleichungen vom Geschlecht Nuel. (Sonderabd. aus « Acta mathematica », Bd. 14). Stockholm, 1890. 4°.
- HURWITZ A. — Beweis eines Satzes aus der Theorie der Raumcurven III. Ordnung. S. l. 1882. fogl.
- HURWITZ A. — Die unimodularen Substitutionen in einem algebraischen Zahlenkörper. (Separatabd. aus « Nachricht. der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaft. zu Göttingen », 1895) Göttingen, 1895. 8°.
- HURWITZ A. — Einige allgemeine Sätze über Raumcurven. (Sonderabd. aus « Mathem. Annalen », Bd. 25). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Sur le problème des isopérimètres. Paris, 1901. fol.
- HURWITZ A. — Sur les conditions sous lesquelles une équation n'admet que des racines à partie réelle négative. (Estr. des « Nouvelles annales de mathématiques », ann. 189). Paris, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Sur les formes arithmétiques linéaires à coefficients réels quelconque. (Estr. des « Nouvelles annales de mathématiques », an. 189). Paris, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Sur les points critiques des fonctions inverses. Paris, 1907. fol.
- HURWITZ A. — Sur quelques applications géométriques des séries de Fourier. (Estr. des « Annales scientifiques de l'École normale supérieure », tome XIX). Paris, 1902. 8°.

- HURWITZ A. — Sur un théorème de M. Hadamard. Paris, 1899. fol.
- HURWITZ A. — Ueber algebraische Gebild mit eindeutigen Transformationen in sich. (Aus « Mathem. Annalen », Bd. 41). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber arithmetische Eigenschaften gewisser transcedenter Functionen. (Aus « Math. Annalen », Bd. XXII). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber beständig convergirende Potenzreihen mit rationalen Zahlencoefficienten und vorgeschriebenen Nullstellen (Sonderabd. aus « Acta mathematica », Bd. 14). Stockholm, 1890. 4°.
- HURWITZ A. — Ueber den Satz von Budan-Fourier. (Aus « Mathem. Annalen », Bd. 71). Leipzig, 1911. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber definite Polynome. (Aus « mathem. Annalen », Bd. 73). Leipzig 1912. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die angenäherte Darstellung der Irrationalzahlen durch rationale Brüche. (Aus « Mathem. Annalen », Bd. 39.). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die angenäherte Darstellung der Zahlen durch rationale Brüche. (Estr. « Mathem. Annalen », Bd. 44). Leipzig, 1893. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Anzahl der Classen quadratischer Formen von negativer Determinante. (Sonderabd. aus « Journal für die reine und angewandte Mathematik », Bd. 99). Berlin, 1885. 4°.
- HURWITZ A. — Ueber die Anwendung der elliptischen Modulfunctionen auf einen Satz der allgemeinen Functionentheorie. (Sonderbad. aus « Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft », 1904). Zürich, 1904. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Anwendung eines functionentheoretischen Principes auf gewisse bestimmte Integrale. (Sonderabd. aus « Mathem. Annalen » Bd. 53). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Anzahl der Riemann'schen Flächen mit gegebenen Verzweigungspunkten. (Aus « Mathem. Annalen » Bd. 55). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Bedingungen, unter welchen eine Gleichung nur Wurzeln mit negativen reellen Theilen besitzt. (Aus « Math. Ann. », Bd. 46). Leipzig, s. d.
- HURWITZ A. — Ueber die Differentialgleichungen dritter Ordnung, welchen die Formen mit linearen Tranformationen in sich genügen (Aus « Math. Annalen », Bd. 33). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die diophantischen Gleichungen vom Geschlecht Null. (Sonderabd. aus « Acta mathematica », Bd. 14). Stockholm, 1890. 4°.
- HURWITZ A. — Ueber die Einführung der elementaren transcedenten Functionen in der algebraischen Analysis. (Aus « Mathem. Annalen », Bd. LXX). Leipzig, 1911, 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Entwicklungscoefficienten der lemniscatischen Functionen. (Aus « Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissensch. », 1897). s. l., 1897. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die imaginären Nullstellen der hypergeometrischen Function. (Aus « Nachrichten der K. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen », 1906). Göttingen, 1906. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Kettenbrüche, deren Teilnenner arithmetische Reihen bilden. Zürich, 1896. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Klassenzahlrelationen und Modular Correspondenzen primzahliger Stufe. (Aus « Berichte der K. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften », Jahrg. 1885). Leipzig, 1885. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Kongruenz $ax^e + by^e + cz^e \equiv 0 \pmod{p}$. (Sonderabd. aus « Journal für die reine und angewandte Mathematik », Bd. 136). Berlin, s. d. 4°.
- HURWITZ A. — Ueber die Nullstellen der hypergeometrischen Functionen. Leipzig, 1907. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Nullstellen der hypergeometrischen Reihe. (Sonderabd. aus « Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft

- der Wissensch. zu Göttingen », 1891). Göttingen, 1891. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Reduction der binären quadratischen Formen. (Aus « Mathematische Annalen », Bd. 45). Leipzig, 1894. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Theorie der Ideale. (Abdr. aus « Nachrichten d. Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen », 1894). Göttingen, 1894. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber die Trägheitsformen eines algebraischen Moduls. (Estr. da « Annali di matematica pura ed applicata, tom. XX, ser. III). Milano, 1913. 4°.
- HURWITZ A. — Ueber die Zahlentheorie der Quaternionen. (Sonderabd. aus « Nachricht. d. K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen », 1896). Göttingen 1896. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber diejenigen algebraischen Gebilde, welche eindeutige Transformationen in sich zulassen. (Aus « Nachrichten der Kgl. Gesellschaft der Wissensch. », 1887). Göttingen, 1887. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber eine Darstellung der Klassenzahl binärer quadratischer Formen durch unendliche Reihen. (Sonderabd. aus « Journal für die reine und angewandte Mathematik », Bd. 129). Berlin, s. d. 4°.
- HURWITZ A. — Ueber eine Aufgabe der unbestimmten Analysis. (Aus « Archiv. d. Mathem. und Phys. Leipzig, 1905. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber eine besonderer Art der Kettenbruch-Entwicklung Reeller Größen. (Sonderabd. aus « Acta mathematica », Bd. XII). Berlin. 1889. 4°.
- HURWITZ A. — Ueber eine Reihe neuer Functionen, welche die absoluten Invarianten gewisser Gruppen ganzzahliger linearer Transformationen bilden. (Aus « Mathem. Annalen », Bd. 20). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber endliche Gruppen linearer Substitutionen, welche in der Theorie der elliptischen Transcendenten auftreten. (Sonderabd. aus « Mathem. Annalen », Bd. XXVII). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber Relationen zwischen Classenanzahlen binärer quadratischer Formen von negativer Determinante (Aus « Mathem. Annalen », Bd. 25). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber Relationen zwischen Classenanzahlen binärer quadratischer Formen von negativer Determinante. (Aus « Berichte der K. Sächs. Gesellschaft der Wiss. » 1884). Leipzig, 1884. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber Riemann's Convergencecriterium. (Sonderabd. aus « Math. Annalen », Bd. 44). Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber Riemann'sche Flächen mit gegebenen Verzweigungspunkten. (Aus « Mathem. Annalen », Bd. 39). Leipzig, 1891. 8°.
- HURWITZ A. — Ueber Tangentenconstructionen. (Aus « Mathem. Annalen », Bd. 22) Leipzig, s. d. 8°.
- HURWITZ A. — Zur Theorie der Modulargleichungen (Aus den « Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen », 1883). Göttingen, 1883. 8°.
- JANET Ch. — Sur l'origine de la division de l'orthophyte en un sporophyte et un gamétophyte. Limoges, 1913, 8°.
- LAZZARINO O. — Osservazioni fotometriche della variabile RZ Cassiopeiae. (Estr. dalle « Memorie della Soc. degli spettroscopisti ital. » vol. II). Catania, 1913, 4°.
- LEBON Er. — Gaston Darboux: biographie et bibliographie analytique des écrits. (« Savants du Jour »). Paris, 1913, 8°.
- LEBON Er. — Armand Gautier: biographie, bibliographie analytique des écrits. (« Savants du Jour »). Paris, 1912, 8°.
- Leishmaniosi umana, Intorno alla. (Soc. ital. tra i cultori delle malattie esotiche). Messina, 1913, 8°.
- LEONARDI G. — Nuove specie di Diaspiti viventi sull'olivo. (Estr. dal « Bollett. del Labor. di Zoologia gen. della r. scuola sup. di Portici », vol. VII). Portici, 1913. 8°.

- LEONARDI G. — Nuove specie di cocciniglie raccolte in Italia. (Estr. dal « Boll. del Laborat. di Zool. gener. e agraria di Portici. vol. VIII). Portici, 1913, 8°.
- LORIA G. — Le scienze esatte nell'antica Grecia. Milano, 1914, 8°.
- LONGONI P. — Una settimana in Sicilia. Escursione entomologica nei dintorni di Palermo e nei boschi di Ficuzza. (Estr. dal « Bull. della Soc. Entomol. Ital. », 1912). Firenze, 1913, 8°.
- LUSTIG A. — Ueber Bakteriennukleoproteide. (Sonderabd. aus « Handbuch der pathogenen Mikroorganismen », Band II). Jena, 1913, 8°.
- LUSTIG A. — Die Wirkungen der Malaria-gesetzgebung in Italien mit besonderer Rücksicht auf die Einrichtung des Staats-Chining. (Aus « Hygienischen Rundschau », 1913). S. l., 1913, 8°.
- LUSTIG A. — Acht Jahre staatlicher Chininbetrieb in Italien und der Kampf gegen die Malaria. (Aus « Münchener medig. Wochenschrift », 1912). München, 1912, 8°.
- MANASSE E. — Contribuzioni allo studio petrografico della Colonia Eritrea. Siena 1909, 4°.
- MANASSE E. — Melanteria e fibrofevrite delle Cetine (Siena). (Estr. dai « Processi verb. della Soc. tosc. di Sc. nat. », 1908). Pisa, 1908, 8°.
- MANASSE E. — Zolfo del marmo di Carrara. (Estr. dai « Proc. verb. della Soc. tosc. di Sc. nat. », 1904). Pisa, 1904, 8°.
- MANASSE E. — Sopra alcune rocce eruttive della Tripolitania. (Estr. dal « Boll. dell. Soc. geol. ital. », vol. 24). Roma, 1905, 8°.
- MANASSE E. — Le rocce della Gorgona (Estr. da « Atti Soc. tosc. di Scienze naturali », vol. XX). Pisa, 1903, 8°.
- MANASSE E. — I minerali della cava di zolfo di Poggio Orlando presso Lornato in provincia di Siena. (Estr. da « Atti della società tosc. di Scienze natur. », vol. XXIII). Pisa, 1907, 8°.
- MANASSE E. — Azurrite di Colabona presso Alghero. (Estr. da « Atti della Società toscana. di Sc. nat. » vol. XXIX). Pisa, 1913, 8°.
- MANASSE E. — Mizzonite di Capo d'Aveo (Isola d'Elba). (Estr. dai « Rend. della R. Accad. dei Lincei », vol. XIX). Roma, 1910, 8°.
- MANASSE E. — Rocce eritree e di Aden della collezione Issel. (Estr. da « Atti della Soc. tosc. di Sc. nat. » vol. XXIV). Pisa, 1908, 8°.
- MANASSE E. — Di alcune leucotefriti di S. Maria del Pianto nei campi Flegrei (Estr. dai « Proc. verb. della Soc. tosc. di Sc. nat. », 1905). Pisa, 1905, fogl.
- MANASSE E. — Contribuzioni alla mineralogia della Toscana. (Estr. dai « Proc. verb. della Soc. toscana di Sc. nat. », 1906). Pisa, 1906, 8°.
- MANASSE E. — Sopra le zeoliti di alcune rocce basaltiche della Colonia Eritrea. (Estr. dai « Proc. verb. della Soc. tosc. di Scienze nat. », 1906). Pisa, 1906, 8°.
- MANASSE E. — Cloritoide (ottrelite) delle Alpi Apuane. (Estr. da « Atti della Soc. tosc. di Sc. nat. », vol. XXVI). Pisa, 1910, 8°.
- MANASSE E. — Tetraedrite del Frigido (varietà frigidite) e minerali che l'accompagnano. (Estr. da « Atti della Soc. tosc. di Sc. nat. » vol. XXII). Pisa, 1906, 8°.
- MANASSE E. — Rocce della Colonia Eritrea raccolte a Sud di Arafali: I. e II. (Estr. dagli « Atti della Soc. tosc. di Sc. nat. », vol. XX). Pisa, 1903, 8°.
- MANASSE E. — Cenni sul macigno di Calafuria e suoi minerali. (Estr. dagli « Atti della Soc. tosc. di Sc. nat. », vol. XXI). Pisa, 1905, 8°.
- MANASSE E. — Oxalite di Capo d'Aveo (Isola d'Elba). (Estr. dai « Rend. della R. Acc. dei Lincei », ser. 5ª. vol. XIX). Roma, 1910, 8°.
- MARCHIAFAVA ETT. — Sopra l'infezione malarica pernicioso nello scorcio dell'autunno. (Estr. dal vol. in onore del prof. Angelo Celli). Roma, 1912, 8°.

- MARCHIAFAVA E.T.T. — Sulla degenerazione sistemica delle vie commessurali dell'encefalo nell'alcoolismo cronico. (Estr. dagli « Atti del 1° Congr. Intern. dei patologi », 1911). Torino, 1912, 8°.
- MARCHIAFAVA E.T.T. — Ueber Malaria perniciosa. (Sonderabd. aus des « Deutschen mediz. Wochenschr. », 1913). Berlin, 1913, 8°.
- MARCOLONGO R. — II. Applications à la mécanique et à la physique. (Analyse vectorielle générale). Pavie, 1913, 8°.
- MASSEI F. — Vincenzo Cozzolino. (Estr. dall'« Annuario della R. Univ. di Napoli »). Napoli, 1912, fogl.
- MICKO RIC. — Nuovo sistema per esprimere le lunghezze riferite alla terra ecc. (Carte e strumenti vari di misura).
- MOLINARI E. — Notizie sugli esplodenti in Italia. Con 96 illustrazioni, 17 tavole in eliotipia e 18 facsimili di autografi. Milano, 1913, 8°.
- MORSELLI E. — L'etnografia nel quadro delle scienze antropologiche. (Estr. da « Atti del I Congr. di etnogr. Italiana », 1912). Perugia, 1912, 8°.
- NOBILE V. — Sul carattere di universalità della legge newtoniana. (Estr. dalle « Memorie della Società degli spettroscopisti ital. », vol. II). Catania, 1913, 4°.
- OBERSTEINER H. — Zweiter Bericht des Präsidenten der Br. C. (Arbeiten aus dem Neurologischen Institute — k. k. österreichisches interakademisches Zentralinstitut für Hirnforschung, — an der Wiener Universität). Leipzig, 1913, 8°.
- ORTH J. — Drei Vorträge über Tuberculose. Berlin, 1913, 8°.
- OSSERVAZIONI meteoriche fatte nel R. Osservatorio di Capodimonte nell'anno 1912. Napoli, 1913, 8°.
- PASCAL E. — L'integrafo per la risoluzione grafica delle equazioni integrali (Estr. dai « Rend. della R. Acc. di Sc. fis. e mat. di Napoli », ser. 3ª, vol. XIX). Napoli, 1913, 8°.
- PASSERINI N. — Sul tenore in azoto delle deiezioni umane della città di Firenze (Estr. dall'« Agricoltura ital. », an. 1913). Pisa, 1913, 8°.
- PASSERINI N. — Sulla opportunità di determinare separatamente l'argilla colloide dall'argilla concreta nell'analisi dei terreni. (Estr. dall'« Agricoltura italiana », an. 1913). Pisa, 1913, 8°.
- PASSERINI N. — Sulla comparsa di spighe aristate nelle colture di una varietà mutica di frumento. (Estr. dal « Bull. della Soc. bot. ital. », an. 1912). S. l., 1912, 8°.
- La Pecora nell'Agro Romano. (Minist. di Agricolt. Ind. e Comm., Dir. generale dell'Agricoltura). Roma, 1913, 8°.
- PEDICINI M. — Francesco Laccetti. (Estr. dall'« Annuario della R. Univ. di Napoli », 1911-12). Napoli, 1912, fogl.
- PICK A. — Die agrammatischen sprachstörungen Studien zur psychologischen Grundlegung der Aphasielehre. (Monographien aus dem Gesamtgebiete der Neurologie und Psychiatrie. Heft 7). Berlin, 1913, 8°.
- PIROTTA R. — L'alternanza di generazioni nelle piante superiori. (Estr. dalla Rivista mens. di st. nat. « Natura », vol. III). Pavia, 1912, 8°.
- PIROTTA R. — Relazione sulle piante raccolte nel Karakoram dalla spedizione di S. A. R. il Duca degli Abruzzi. Bologna, 1912, 8°.
- POINCARÉ H. — (29 april 1854-17 juillet 1912). À l'occasion du premier anniversaire de sa mort. 17 juillet 1913. (Estr. dal « Supplemento ai Rend. del Circolo matematico di Palermo », volume VIII). Palermo, 1913, 8°.
- QUARTIERI F. — Notizie sugli esplodenti in Italia. Con 96 illustrazioni, 17 tavole in eliotipia e 18 facsimili di autografi. Milano, 1913, 8°.
- RIABOUCHINSKY D. — La fonction (X). Essai d'un calcul des valeurs absolues. Moscou, 1913, 8°.
- SCASSELLATI-SFORZOLINI G. — L'impresa zootecnica nella Somalia ital. merid. Roma, 1913, 8°.

- SEE T. J. J. — Brief biograph and popular account of the *Unparalleled Discoveries*. Lynn, Mass. U. S. A., 1913. 8°.
- SILVESTRI F. — *Machilidarum* (Thysanura) species nonnullae novae ex regione indo-malayana (con 4 figure). (Estr. d. « Zoologischen Anzeiger », Bd. XL). S. l., 1912. 8°.
- SILVESTRI F. — IV. On some thysanura in the Indian Museum. (« Records of the Ind. Museum », vol. IX). Calcutta, 1913. 8°.
- SILVESTRI F. — Die Thysanuren des baltischen Bernsteins. (Sonderabd. aus den « Schriften der phys.-ökonom. Gesellschaft zu Königsberg Pr. », Jahrg. LIII). Königsberg, s. d. 8°.
- SILVESTRI F. — Tisanuri raccolti dal dott. I. Trägårdh nel Natal e nel Zululand. (Estr. da « Arkiv för Zoologi », Bd. V). Uppsala, 1913. 8°.
- SILVESTRI F. — Embiididae from Iava and Krakatau. (Overg. nit het « Tijdschrift voor Entomologie », Deel LV). S. l., 1912. 8°.
- SOLER E. — Primi esperimenti con la bilancia di Eötvös. (Estr. da « Memorie del R. Ist. Veneto di Sc., lett. ed arti », vol. XXVIII). Venezia, 1913. 4°.
- TARAMELLI M. E. T. — Dell'influenza del moto rotatorio terrestre sul fenomeno dei carreggiamenti alpini. (Estr. dai « Rend. R. Istit. Lomb. di sc. e lett. », vol. 46). Pavia, 1913. 8°.
- TAVOLE logaritmiche a cinque cifre decimali, raccolte e pubblicate per cura dell'Istituto idrografico della R. Marina. Genova, 1913. 8°.
- TOMASSETTI M. — Le problème de deux corps de masses variables. (Extr. des « Comptes Rendus des seances de l'Acad. des sciences », 1913). Paris, 1913. 8°.
- TOMASSETTI M. — Jean Charles Rodolphe Radau. (Angeburg, 1835 - Paris, 1911). (Estr. dalla « Riv. di astronomia e sc. affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.
- VALENTI G. — Sull'origine delle coste nel *Gongilus ocellatus*. (Estr. dai « Rend. delle sessioni della R. Accad. delle scienze di Bologna », 1912-13). Bologna, 1913. 8°.
- VALENTI G. — Sull'origine delle coste nel *Gongilus ocellatus*. (Estr. dalle « Memorie della R. Acc. delle Sc. dell'Istit. di Bologna », ser. VI, t. X). Bologna, 1913. 4°.
- VOLTERRA V. — Leçons sur les fonctions de lignes, professées à la Sorbone en 1912. Paris, 1913. 8°.
- ZAPPA G. — Osservazioni della variabile RX *Herculis*. (R. Osserv. astronom. di Capodimonte). Napoli, 1913. 8°.
- ZARLATTI F. S. — Le problème de deux corps de masses variables. (Extr. des « Comptes Rendus des seances de l'Acad. des sciences », 1913). Paris, 1913. 8°.
- ZARLATTI F. S. — Sur quelques équations intégrales singulières. (Extr. des « Comptes rend. des seances de l'Acad. des sciences », 1913). Paris, 1913. 8°.
- ZEEMAN P. — Researches in magneto-optics, with special reference to the magnetic resolution of spectrum lines. London, 1913. 8°.



RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 dicembre 1913.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

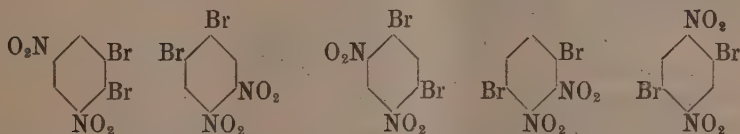
MEMORIE E NOTE

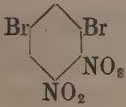
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Dinitroderivati delle benzine metadialogenate.*

Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

All'inizio del nostro lavoro di revisione e di ricerche intorno alle sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio, le dinitrodibromobenzine fino allora note, delle undici teoricamente previste, erano le cinque seguenti:

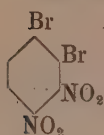


In seguito vennero da noi preparate, e fatte descrivere cristallograficamente dal prof. Artini ⁽¹⁾, la dinitrodibromobenzina  e la corrispondente benzina biclorurata ⁽²⁾.

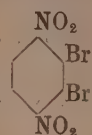
⁽¹⁾ Rend. R. Istituto Lomb. di sc. e lett., vol. 38, pag. 832, an. 1905, serie II.

⁽²⁾ Ibid., vol. 50, pag. 1024, an. 1907, serie II.

Nello stesso anno fu da noi completata la serie delle ortodibromodinitrobenzine (1); e si descrissero così i due nuovi dinitrodibromobenzoli



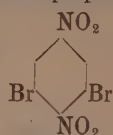
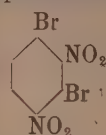
fondente a 109°, e l'altro



fondente a 156°. Solo in

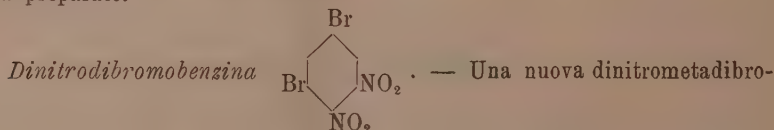
questi ultimi tempi si riuscì a completare la serie preparando le ultime

due dinitrodibromobenzine mancanti:



Oggetto della

presente Nota è la descrizione delle ultime dinitrodibromobenzine e delle corrispondenti dicloro-diiodo-clorobromo-cloroiodo e bromiodo-dinitrobenzine finora preparate.



mobenzina venne da noi preparata fino dal 1905 per nitratura della nitrodibromobenzina simmetrica a p. f. 104°.5. Si scalda questa nitrodibromobenzina con un grande eccesso di miscela nitrico-solfurica a b. m. per parecchie ore. Si versa il liquido acido in acqua fredda, si lava ripetutamente la massa separatasi con acqua distillata calda, e il prodotto, che per raffreddamento si solidifica, si cristallizza dall'alcool bollente. Si ottengono, così, bellissimi cristalli quasi incolori, che, per ripetute cristallizzazioni purificati, fondono costantemente a 84°,8. L'analisi ha dato:

Sostanza impiegata: gr. 0,4764.

Azoto cc 36 a $t^0 = 26^0$ H = 754.

" calcolato per $C_6H_2N_2O_4Br_2$ 8,58 %

" trovato 8,61 "

La sostanza cristallizza trimorfa (2).

Modificazione α , sistema monoclinico, classe prismatica $a:b:c = 1,4301:1:1,1901$; $\beta = 81,39$. Forme osservate: $[100]$ $[010]$ $[110]$ $[011]$ $[111]$ $[\bar{1}11]$.

I cristalli ottenuti da etere acetico o da miscela di etere e poco alcool etilico sono per lo più tabolari per prevalente sviluppo della $[100]$. I piani degli assi ottici sono normali al piano di simmetria; le bisettrici ottuse sono contenute in questo piano; quello per la luce gialla fa circa 25° con lo

(1) Körner e Contardi, Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XVI, 1° sem. ser. 5ª, fascicolo 10°, pag. 843.

(2) Artini, loc. cit., pag. 832.

spigolo $[100][010]$ nell'angolo β acuto; l'acuta negativa è normale a $[010]$. La dispersione delle bisettrici ottuse non è molto forte; però la figura di interferenza intorno all'acuta lascia riconoscere una lieve ma nitida dispersione incrociata. La dispersione degli assi ottici è poco sensibile. In una lamina tagliata parallelamente a $[010]$ l'A. ha misurato $2H\alpha = 105^\circ, 49'$. Il peso specifico è 2,317; peso molecolare 326,02; volume 140,71.

$$\chi = 6,2522; \psi = 4,3719; \omega = 5,2029,$$

Modificazione β ; sistema trimetrico $a : b : c = 1,7917 : 1 : 0,5667$.

Forme osservate: $[100][001][110][120][101][201][121][221][321]$.

I cristalli da miscela di etere e alcool sono costantemente prismatici, allungati secondo l'asse y . Le faccie delle bipiramidi mancano talvolta; la $[321]$ è la più rara, anzi ne fu osservata una sola faccia; nella zona parallela a $[010]$ si lamenta spesso una forte striatura. Il piano degli assi ottici è parallelo a $[100]$; la bisettrice acuta positiva è normale a $[001]$. La dispersione degli assi ottici è discreta; $\rho > \nu$.

Su due lamine tagliate normalmente alle due bisettrici l'autore determinò $2H\alpha = 97^\circ, 44'$ (Na) $= 2H\alpha$; $120^\circ, 53'$ (Na), da cui si calcola $2V = 81,47$. Peso sp. $= 2,279$. Peso mol. 326,02. Vol. $= 143,05$.

$$\chi = 0,3231; \psi = 5,2035; \omega = 2,9488.$$

Modificazione γ ; sistema monoclinico, classe prismatica, $a : b : c = 1,7040 : 1 : 0,5280$ $\beta = 86^\circ, 27'$. Forme osservate: $[100][110][120][101][\bar{1}01][\bar{1}21]$.

I cristalli ottenuti da alcool sono, per lo più, sottilmente aciculari, allungatissimi secondo l'asse y ; sfaldatura abbastanza facile secondo $[100]$. Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria; la bisettrice acuta, positiva, fa un angolo di circa 40° con l'asse z nell'angolo β ottuso. Un asse ottico emerge da $[100]$ sotto una discreta inclinazione; l'altro emerge da $[101]$; il primo è assai più disperso del secondo. Peso specifico $= 2,274$. Peso mol. 326,02. Vol. mol. 143,37.

$$\chi = 9,2441; \psi = 5,4249; \omega = 2,8644.$$

Le acque madri di parecchie operazioni di nitrizzazione (si nitrarono più di gr. 800 di dibromonitrobenzina simmetrica), lavorate fino all'ultima goccia, non contengono nessun altro isomero. La nuova dinitrodibromobenzina fondente a $84^\circ, 8$, sciolta in ammoniacca alcoolica, reagisce anche a temperatura ordinaria, e si trasforma in una anilina fusibile a 127° . Analizzata, diede:

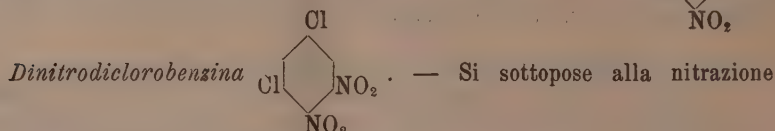
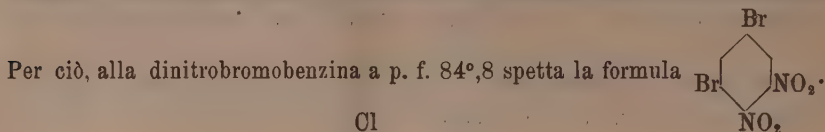
Sostanza gr. 0,2649.

Azoto cc 23,3 a $t^\circ = 30$; H $= 755$.

" calcolato per $C_6H_4N_2O_2Br_2$ 9,46 %

" trovato 9,56 "

Sostituito in questa anilina il gruppo NH_2 con un atomo di idrogeno, passando pel diazocomposto, si riottiene la nitrodibromobenzina simmetrica



nelle identiche condizioni la nitrodiclorobenzina simmetrica fondente a $65^\circ,4$, che diede essa pure una dinitrodiclorobenzina che, purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, fonde costantemente a 95° . Da soluzione eterea-alcoolica, per lenta evaporazione, si ottiene in magnifici cristalli prismatici splendenti, intorno ai quali il prof. E. Artini ci ha fornito i seguenti dati: Sistema dimetrico, classe bipiramidale, ditetragonale $a:c = 1:1,9767$.

Forme osservate: $[001]$ $[111]$ $[112]$.

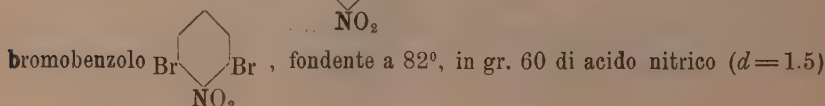
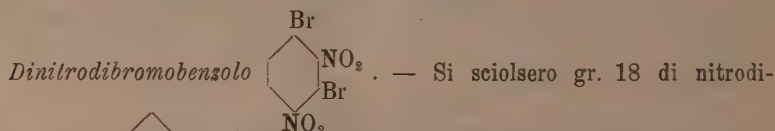
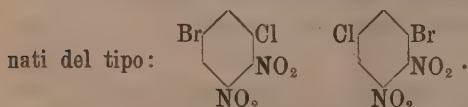
Finora non è stato possibile di osservare polimorfismo in questa sostanza. In lamine tagliate parallelamente a $[001]$ è facile il vedere che la sostanza è solo pseudodimetrica; la sezione quadrata è infatti divisa diagonalmente in quattro settori distintamente biassici, in ognuno dei quali i piani degli assi ottici sono paralleli al lato esterno: sono quindi normali fra loro in due settori adiacenti. Le bisettrici acute negative sono normali; l'angolo degli assi ottici è assai variabile da cristallo a cristallo; la dispersione degli assi ottici sensibile: $\varrho < v$. Peso sp. = 1,773.

Peso mol. = 237; $V = 133,67$.

$\alpha = \psi = 4,0741$; $\omega = 8,0533$.

Il fatto notevole è che questo prodotto non è isomorfo e nemmeno isosimmetrico col corrispondente bibromo; per ciò il prof. Artini ha intrapreso lo studio delle miscele in varie proporzioni delle due sostanze, allo scopo di stabilire l'isopolimorfismo. I risultati di queste ricerche saranno pubblicati tra breve.

Noi, d'altra parte, ci proponiamo di preparare i dinitrobenzoli dialoge-



e si riscaldò il prodotto per due ore a bagno d'olio a 120°. Si versa in acqua il contenuto del pallone, e si lava accuratamente. Il prodotto greggio secco pesava gr. 19. Venne disciolto a caldo in gr. 190 di alcool assoluto. Per raffreddamento della soluzione verdognola, si ottengono aghi piramidali lucidi, trasparenti, che dopo poche ore, sotto il solvente, si trasformano in prismi assai ben sviluppati, i quali, dopo parecchie cristallizzazioni, fondono a 82°,8. L'analisi dell'azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,238.

Azoto cc 18 a $t^{\circ} = 27$; H 755.

» trovato 8,6 %
» calcolato per $C_6H_2Br_2N_2O_4$ 8,58 %

Dall'etere etilacetico, per lenta evaporazione, questa sostanza si presenta in grossi prismi giallo-verdi, splendenti, appartenenti al sistema triclino, dei quali lo studio cristallografico è in corso.

La dinitrodibromobenzina descritta riscaldata, nuovamente con la miscela nitrico-solforica per parecchio tempo, si trasforma in una trinitrodibromobenzina. Cristallizzato il prodotto della nitratura dall'alcool, si ottengono, per raffreddamento della soluzione, piccoli prismi gialloverdognoli, poco solubili nell'alcool, i quali, perfettamente puri, fondono a 135°.

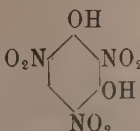
Sostanza gr. 0,4328.

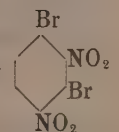
Azoto cc 44,4; $t^{\circ} = 30$; H = 752.

» calcolato per $C_6HN_3O_6Br_2$ 11,32 %
» trovato 11,6 %

Scaldata in tubo chiuso a 150° con ammoniacca alcoolica, si trasforma in una polvere gialla, pochissimo solubile nell'alcool, che fonde, decomponendosi, sopra i 200°, e che all'analisi dimostrò essere una trinitrofenilendiammina.


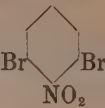
Trattata con potassa in soluzione decimo-normale nella proporzione di due molecole di alcali per una di trinitrofenilendiammina, si ebbe il sale

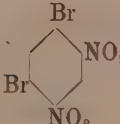
potassico dell'acido stifnico: . Resta per ciò dimostrato che al

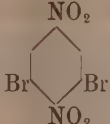
nuovo dinitrodibromobenzolo, fondente a 82°,8, spetta la formula: .

Le ultime acque madri dalle quali si era separato il dinitrodibromobenzolo sopra descritto, non contengono altri isomeri; se la nitratura era stata protratta troppo a lungo, si otteneva anche piccola quantità del trinitroderivato.

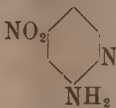
Il nitrodibromobenzolo sopra descritto si ottiene anche dalle ultime acque madri provenienti dalla nitratura della metadibromobenzina, dopo essere stati

separati i due mononitroderivati   insieme coll'altro iso-

mero  fondente a 117°.

Dinitrodibromobenzina  — Tutti i tentativi fatti per otte-

nere per nitratura diretta, sia partendo dalla metadibromobenzina, sia dalla nitrodibromobenzina simmetrica o vicinale, questa dinitrodibromobenzina non portarono al risultato desiderato. Si ricorse allora alla via indiretta. Da principio si scelse come via di partenza la dinitroanilina, già nota

e descritta dal Wender (¹), , sospesa in acido bromidrico con

la quantità calcolata di bromo (due molecole per ogni molecola di anilina), riscaldando a b. m. per parecchie ore. Il prodotto ottenuto, ripetutamente cristallizzato da alcool, fonde costantemente a 143° e si presenta in aghi giallo-arancio splendenti. Analizzata, la sostanza diede:

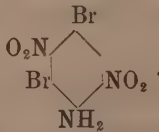
Sostanza gr. 0,119.

Azoto cc 12,8 a $t^{\circ} = 20$; $H = 749,4$.

" calcolato per $C_6H_3Br_2N_3O_4$ 12,02 %

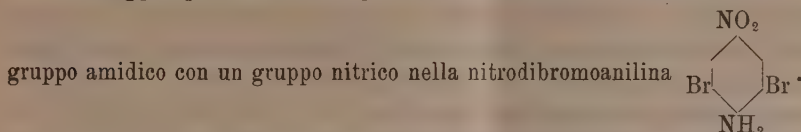
" trovato 12,0 "

I tentativi fatti per eliminare da questo prodotto il gruppo amidico sostituendolo con un atomo di idrogeno, andarono falliti; per ciò, mentre da un lato non ci è stato possibile di ottenere per questa via il dinitrodibromobenzolo desiderato, dall'altro lato non ci è stato possibile nemmeno dimostrare la formula della dibromodinitroanilina fondente a 143°, quantunque,

con ogni probabilità, essa si debba ritenere 

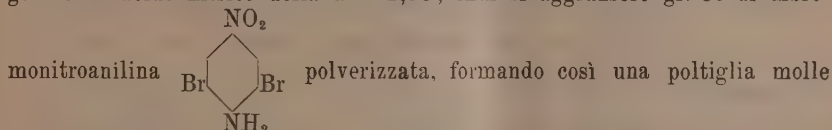
(¹) Gazz. chim. it., XIX, pag. 232.

Per raggiungere il nostro scopo, siamo ricorsi alla sostituzione diretta del



A tale scopo si provò il metodo consigliato da Sandmeyer ⁽¹⁾, nel quale si compone il nitrito del diazocomposto in presenza di ossidulo di rame; e quello dell'Hautzsch e Blagden ⁽²⁾, nel quale si scomponeva il nitrito del diazocomposto in presenza di cuprocuprisolfito. Ma noi abbiamo trovato che si otteneva miglior rendimento lasciando scomporre spontaneamente il nitrito del diazocomposto in presenza di molto ghiaccio.

In una bottiglia di Drechsel, della capacità di circa cc. 300, si posero gr. 40 di acido nitrico della $d = 1,38$; indi si aggiunsero gr. 30 di dibro-



omogenea. Raffreddata questa a 0° veniva trattata con una corrente di acido nitroso sino a completa soluzione. Si aggiunsero allora altri 30 gr. di anilina. Ripetuto il trattamento con acido nitroso: a soluzione perfetta, si aggiunsero ancora gr. 30 di anilina.

Terminata la diazotazione, il liquido verde veniva fatto attraversare da una corrente d'aria fino a completa eliminazione dei vapori nitrosi; indi si versava il liquido in poca acqua ghiacciata (cc. 400). Il nitrato del diazocomposto separatosi, si raccolse cautamente sul filtro, si lavò con poca acqua fredda, indi si sciolse in acqua ghiacciata e si trattò, aggiungendovi molto ghiaccio, con una soluzione di nitrito sodico nell'acqua (gr. 50 di nitrito in gr. 300 di acqua). Lentamente il nitrito del diazocomposto formato anche in ghiaccio si scompone svolgendo azoto.

Terminata la reazione, si raccoglie su filtro il prodotto, si lava e si distilla in corrente di vapore. Da gr. 90 di anilina si ottennero gr. 85 di dinitrodibromobenzina distillata.

Il prodotto, cristallizzato dall'alcool bollente, si separa, per raffreddamento, in prismi piatti striati, quasi bianchi, che, puri, fondono a 130°.

Da una miscela di alcool e etere si ottiene, per lenta evaporazione, in prismi giallognoli splendenti, appartenenti al sistema monoclini.

La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,199.

Azoto cc 15,6 a $t^\circ = 75,5$; H 752

" calcolato per $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 8,58 %

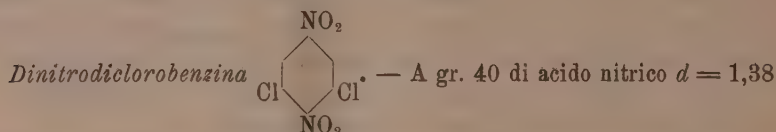
" trovato 8,56 "

(1) Berichte d. Chem. Ges., XX, 1494.

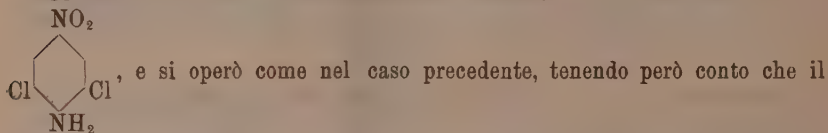
(2) Berichte d. Chem. Ges., XXXIII, 2544.

La dinitrodibromobenzina fondente a 130°, trattata con ammoniacca alcoolica anche a temperatura ordinaria, reagisce, sostituendo un gruppo nitrico con un gruppo amidico, e si ottiene così la dibromonitroanilina, dalla quale eravamo partiti.

La dinitrodibromobenzina, trattata con la miscela nitrico-solforica, si altera formando nuovi prodotti assai interessanti, dei quali è in corso lo studio.



si aggiunsero, in due riprese, complessivamente, gr. 60 di dicloronitroanilina



nitrito del diazocomposto di questa anilina è molto più solubile del corrispondente dibromo. Si trasforma anche qui il nitrito nel corrispondente nitrito trattando la soluzione acquosa del primo, in presenza a molto ghiaccio, con una soluzione fredda di nitrito di sodio (gr. 100 in gr. 400 di acqua). Cessato lo svolgimento di gas, si raccoglie il dinitrodiclorobenzolo greggio su filtro; si lava e si distilla in corrente di vapore. Cristallizzato il prodotto solido ottenuto, da tre volte il suo peso di alcool bollente, per raffreddamento della soluzione alcoolica, si ottengono aghi piatti o prismi, simili, nell'aspetto, al corrispondente dibromoderivato, i quali, puri, fondono a 114°. Per lenta evaporazione della soluzione alcoolica, si hanno prismi lucenti, quasi incolori. La determinazione di azoto ha dato:

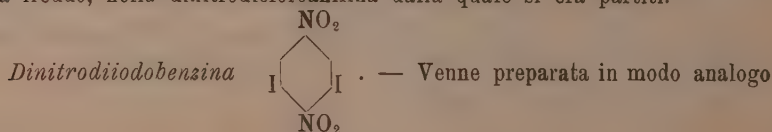
Sostanza gr. 0,250.

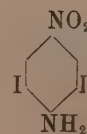
Azoto cc 25,4 a $t^{\circ} = 14$; $H_0 = 738$

” calcolato per $C_6H_2O_4N_2Cl_2$ 11,81 %

” trovato 11,78 “.

Anche questo prodotto, trattato con ammoniacca alcoolica si trasforma, già a freddo, nella dinitrodiiodoanilina dalla quale si era partiti.



alla precedente, diazotando la diidonitroanilina  e seguendo le stesse

norme sopra citate.

Scomposto il nitrito del diazocomposto formatosi, e raccolto su filtro il prodotto di reazione venne distillato in corrente di vapore. La distillazione procede assai leuta: da litri 25 di acqua distillata si possono avere gr. 1 di prodotto. Il dinitrodiiodobenzolo ottenuto per distillazione, sciolto in 12 parti di alcool bollente, abbandona per raffreddamento aghi sottili splendenti, che a poco a poco, sotto il solvente, si trasformano in prismi monoclini ben definiti. Essi fondono a 155°. La determinazione dell'azoto ha dato:

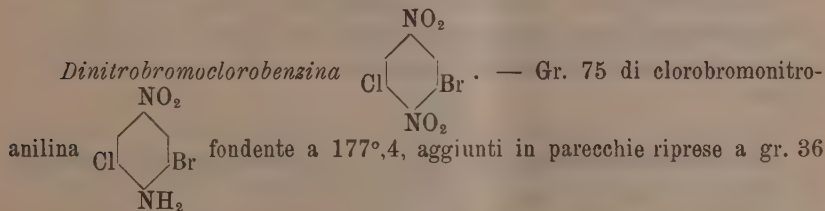
Sostanza gr. 0,310.

Azoto cc. 18 a $t^{\circ} = 22$; $H_0 = 744$.

" calcolato per $C_6H_2N_2O_4I_2$ 6,68 %.

" trovato 6,4 "

Anche questa diiodobenzina, con ammoniaca alcoolica, a temperatura ordinaria, ridà la diiodonitroanilina fusibile a 245°, dalla quale si era partiti,



di acido nitrico $d = 1,38$ furono nel solito modo diazotati e il nitrato del diazocomposto, raccolto e disciolto nell'acqua, veniva trattato con una soluzione acquosa di nitrito sodico (gr. 50 in gr. 400 di acqua).

Cessato lo svolgimento dell'azoto in dinitroclorobromobenzolo formatosi, raccolto su filtro e lavato, veniva distillato in corrente di vapore. Da gr. 75 di anilina si ottennero gr. 50 di prodotto distillato. Dall'alcool cristallizza in aghi o prismi quasi incolori, fondenti a 114°,5. La determinazione dell'azoto ha dato:

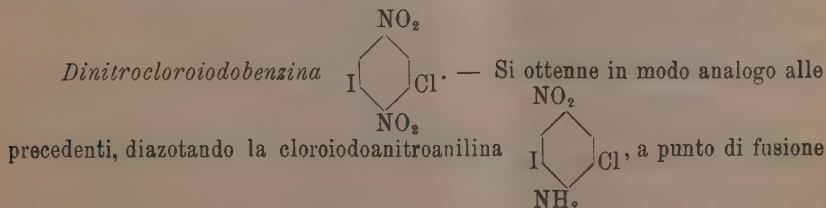
Sostanza gr. 0,271.

Azoto cc. 24 a $t^{\circ} = 25$; $H = 750$.

" calcolato per $C_6H_2N_2O_4ClBr$ 9,96 %.

" trovato 9,8 "

L'ammoniaca alcoolica, a freddo, trasforma questa dinitroclorobromobenzina nella clorobromonitroanilina dalla quale si era partiti.



195° (gr. 60), in acido nitrico concentrato (gr. 24). L'anilina che ci servì come materiale di partenza si ottenne sia nel modo da noi in altra Nota descritto ⁽¹⁾, come anche clorurando la monoiodoparanitroanilina disciolta in acido acetico con una soluzione fredda di cloro nello stesso solvente. Lo iodio contenuto nell'anilina non viene spostato dalla molecola, per questo trattamento. Il prodotto ottenuto dalla diazonazione, trasformato da prima nel nitrito del diazocomposto e, in seguito, lasciato scomporre nel ghiaccio, veniva distillato in corrente di vapore. Dall'alcool cristallizza in aghi bianchi sottili o, per lenta evaporazione, in prismi incolori, fondenti a 100°. Sotto-
posto all'analisi, si ebbe:

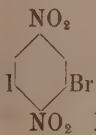
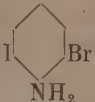
Sostanza gr. 0,280.

Azoto cc 21,2 a $t^{\circ} = 25^{\circ}$; $H = 748$

" calcolato per $C_6H_2N_2O_4ClI$ 8,5 %

" trovato 8,5 "

L'ammoniaca alcoolica, anche in questo caso, trasforma il prodotto, a freddo, nell'anilina dalla quale si era partiti.

Dinitrobromoiodobenzina  — Si ottenne come le precedenti,
partendo dalla nitrobromoiodoanilina  a punto di fusione 221° (gr. 70)

sospesa in parecchie riprese in acido nitrico (gr. 30). Il materiale di partenza si preparò, oltrechè nel modo citato nella nostra Nota precedente ⁽²⁾, anche sciogliendo la monoiodoparanitroanilina in acido acetico e trattando la soluzione con la quantità calcolata di bromo puro sciolto in acido acetico. Il prodotto risultante dalla diazotazione, trasformato nel nitrito del diazocomposto e, in seguito, nel dinitroderivato, venne distillato in corrente di vapore. Dall'alcool bollente il dinitroiodobromobenzolo cristallizza, per raffreddamento, in aghi sottili; e difficilmente, anche da soluzioni diluite, per lenta evaporazione, si possono avere cristalli ben definiti. Come tutti i precedenti anche questo prodotto cristallizza nel sistema monoclinico. Fonde pur esso a 140°. La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,2512

Azoto cc. 16,6 a $t^{\circ} = 20^{\circ} H_0 = 738$

" calcolato per $C_6H_2N_2O_4BrI$ 7,52 %

" trovato 7,32 "

Anche in questo caso l'ammoniaca alcoolica trasforma a freddo il prodotto nell'anilina da cui si era partiti.

⁽¹⁾ Körner e Contardi, Rend. Acc. Lincei, vol. XXII, serie V, 1° sem., fasc. 12, pag. 835.

⁽²⁾ Loc. cit., pag. 836.

Fisica. — *Sopra il fenomeno di Stark-Lo Surdo*. Nota del
Corrispondente ANTONIO GARBASSO.

1. Le singole righe emesse da un gas ionizzato si scindono in tre e in cinque se il vibratore si trova in un campo elettrico intenso.

Nel caso più favorevole le tre righe mediane risultanti dalla decomposizione vibrano perpendicolarmente al campo e le due esterne parallelamente ad esso. Ma alle volte le tre mediane si riuniscono in una sola.

Le condizioni opportune per l'osservazioni del fenomeno si possono realizzare portando gli ioni in un campo indipendente da quello in cui procede la *Glimmentladung* ⁽¹⁾, oppure ricorrendo ad un tubo di scarica sottile. In quest'ultimo lo spazio catodico oscuro, nel quale si verifica quasi per intero la caduta di potenziale, è estremamente breve, ed è grande dunque la forza ⁽²⁾.

2. Il fenomeno ha un grande interesse teorico, in quanto permette di confrontare uno con l'altro i due modelli proposti per la struttura degli atomi materiali da J. J. Thomson e da Rutherford.

Nel primo, com'è noto, gli elettroni stanno immersi in una sfera di elettricità positiva e le forze sono di tipo quasi elastico; nel secondo gli elettroni girano intorno al nucleo e le forze sono newtoniane.

È evidente *a priori* che il modello di Thomson, nella sua forma originaria, non può rendere conto del fenomeno di Stark-Lo Surdo. Il campo muta la posizione di equilibrio dell'unico elettrone, ma le piccole oscillazioni si fanno sempre nelle condizioni di prima.

Analiticamente, al secondo membro dell'equazione

$$d^2x/dt^2 = -kx$$

si deve aggiungere un termine costante, e si ottiene così

$$\begin{aligned} d^2x/dt^2 &= -kx + C, \\ &= -k(x - C/k), \end{aligned}$$

e basta prendere per variabile, in luogo di x , la $x - C/k$ perchè l'equazione ritrovi la forma primitiva.

Ma il modello si può generalizzare, come avvertiva il Voigt, molti anni or sono ⁽³⁾, sostituendo al termine $-kx$ una serie ordinata secondo le potenze crescenti di x .

⁽¹⁾ J. Stark, Sitz. Ber. der K. Preuss. Ak. der Wiss., 47, pag. 932, 1913.

⁽²⁾ A. Lo Surdo, Rend. R. Accad. dei Lincei, 22 (2), pag. 664, 1913.

⁽³⁾ W. Voigt, Ann. der Physik (4), 4, pag. 197, 1901.

Il significato fisico della posizione è immediatamente chiaro. L'ipotesi del Voigt corrisponde infatti ad ammettere che nella sfera positiva l'elettricità non sia distribuita uniformemente, ma che anzi la densità (ρ) risulti funzione della sola distanza dal centro (r).

In questo caso la forza che agisce su l'elettrone avrà la forma

$$E = - \frac{4\pi e}{r^2} \int_0^r r^2 \rho \, dr,$$

o, se si pone

$$\rho = \rho_0 + r \left(\frac{d\rho}{dr} \right)_0 + \frac{r^2}{2} \left(\frac{d^2\rho}{dr^2} \right)_0 + \dots,$$

$$E = - 4\pi e \left[\frac{\rho_0}{3} r + \frac{1}{4} \left(\frac{d\rho}{dr} \right)_0 r^2 + \frac{1}{10} \left(\frac{d^2\rho}{dr^2} \right)_0 r^3 + \dots \right];$$

sicchè le equazioni del moto diventeranno

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2x}{dt^2} = - \frac{4\pi e}{m} \left[\frac{\rho_0}{3} r + \frac{1}{4} \left(\frac{d\rho}{dr} \right)_0 r^2 + \frac{1}{10} \left(\frac{d^2\rho}{dr^2} \right)_0 r^3 + \dots \right] \frac{x}{r}, \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

Ma per salvare il fenomeno di Zeeman bisogna ammettere che almeno le oscillazioni piccolissime intorno al centro di figura si facciano in uno spazio a densità costante. Questo porta ad annullare la prima derivata di ρ rispetto ad r , nel centro della sfera; e si ottiene dunque, tralasciando tutti i termini a partire dal quarto,

$$\left\{ \begin{array}{l} d^2x/dt^2 = - 4\pi e/m \cdot [\rho_0/3 \cdot r + 1/10 \cdot (d^2\rho/dr^2)_0 r^3] \cdot x/r \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

che sono appunto le equazioni del Voigt.

Non vi è bisogno di portare il calcolo in fondo per persuadersi che questa terna non può dare il fenomeno di Stark-Lo Surdo.

Il campo esterno sposta l'elettrone e lo fissa in una posizione eccentrica. Intorno a questa si compiono i movimenti oscillatorii. Si capisce che le condizioni sono diverse per i moti radiali (paralleli al campo) e per i tangenziali (normali ad esso), ma si vede subito che gli uni e gli altri procedono in un mezzo che ha una densità media diversa nello stesso senso da quella relativa al centro (più grande in entrambi i casi o più piccola).

Le due righe che risultano dall'azione del campo sono dunque spostate *dalla stessa parte* rispetto alla primitiva.

Per ottenere in qualche modo il fenomeno bisognerebbe ammettere che in una parte degli atomi la seconda derivata di ρ per rapporto ad r nel centro sia positiva, in altri negativa e in altri nulla. Ma l'ipotesi non sembra verisimile.

3. Il modello di Rutheford, almeno nella forma nella quale fu posto da Bohr (¹), permette invece di prevedere il caso più semplice osservato da Stark e Lo Surdo.

Il Bohr assimila il processo dell'emissione della luce al fatto astronomico della cattura delle comete. Un elettrone libero viene attirato da un nucleo positivo; mentre l'avvicinamento dura, l'energia potenziale del sistema diminuisce, e se la particella arriva alla distanza a dal centro attrahente, la diminuzione importa

$$- \int_{\infty}^a Ee/r^2 \cdot dr = Ee/a.$$

Dopo la cattura il moto è, almeno in prima approssimazione, circolare, e l'energia cinetica ha l'espressione

$$Ee/2a$$

perchè

$$mv^2/a = Ee/a^2.$$

La differenza

$$W = Ee/a - Ee/2a = Ee/2a$$

rappresenta dunque la quantità di energia che bisognerebbe dare al sistema per spezzarlo, riportando l'elettrone a grande distanza. O, se si vuole, è anche l'energia che il sistema può cedere per radiazione quando l'elettrone viene catturato.

In accordo con la teoria di Planck il Bohr suppone che sia

$$W = nh\nu,$$

o anche (ipotesi ulteriore)

$$W = nh\omega/2,$$

ove con ω si indichi la frequenza del moto di rivoluzione.

Viene subito

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} W_n = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}, \\ \omega_n = \frac{4\pi^2 m e^4}{n^3 h^3}, \\ a_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}; \end{array} \right.$$

in queste si è supposto che le cariche del nucleo e dell'elettrone siano uguali, la quale condizione sarebbe caratteristica dell'atomo dell'idrogeno.

(¹) N. Bohr, Phil. Mag. (6), 26, pag. 1, 1913.

Ciò posto, in causa di urti o di altre perturbazioni, il sistema potrà *saltare* dall'una all'altra condizione di equilibrio; nel momento del passaggio si avrà una emissione di luce, con la frequenza ν data dalla

$$(2) \quad \nu_{q,p} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right).$$

Se l'emissione si suppone avvenuta nel campo elettrico la risoluzione in una terna (che è il caso corrispondente alle forze deboli) risulta immediatamente chiara.

Quando l'elettrone durante la cattura procede secondo la direzione del campo, la forza esterna coopera (o contrasta) con la forza attrattiva del nucleo; il lavoro compiuto riesce così aumentato (o diminuito) di una quantità che indicheremo provvisoriamente con ε .

L'espressione della W diventa dunque

$$W = Ee/2a \pm \varepsilon$$

e si ottiene successivamente

$$(3) \quad \frac{mv^2}{2} = \frac{m(2\pi a\omega)^2}{2} = \frac{Ee}{2a} = W \mp \varepsilon,$$

e però

$$(4) \quad \omega = \frac{\sqrt{2(W \mp \varepsilon)^{\frac{3}{2}}}}{\pi \sqrt{m Ee}},$$

mentre è ancora, come dianzi,

$$(5) \quad W = \frac{n\hbar\omega}{2}.$$

Risolvendo le (3), (4) e (5) rispetto a W , ω ed a si ottiene

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} W_n = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 \hbar^2} \pm 3\varepsilon, \\ \omega_n = \frac{4\pi^2 m e^4}{n^3 \hbar^3} \pm \frac{6}{n\hbar} \varepsilon, \\ a_n = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m e^2} \mp \frac{n^4 \hbar^4}{4\pi^4 m^2 e^6} \varepsilon, \end{array} \right.$$

le quali ultime tengono nel caso nostro il luogo delle (1) e sono già scritte per $E = e$.

La terza delle (6) ci dice che ogni orbita possibile si sdoppia; ma le nuove sono estremamente vicine alla vecchia.

La lunghezza, $l_{q,p}$, del passaggio dall'una all'altra condizione di equilibrio si potrà dunque calcolare con la forma approssimata

$$(7) \quad l_{q,p} = a_q - a_p = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} (q^2 - p^2).$$

Secondo che il salto è favorito o contrastato dal campo (F) si avrà così l'una o l'altra delle due righe

$$(8) \quad v_{q,p} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right) \pm \frac{3}{h} (\varepsilon_p - \varepsilon_q);$$

con

$$(9) \quad \varepsilon_p - \varepsilon_q = F e l_{q,p}.$$

Per un campo di 18000 Volt per centimetro, e per la riga verde azzurra dello spettro dell'idrogeno, la larghezza del doublet risulta di

$$3,1,$$

unità Ångstrom; lo Stark trova 3,6.

Matematica. — *Sul concetto di funzione monodroma e su quelli che da essa derivano.* Nota II di S. CATANIA, presentata dal Corrispondente R. MARCOLONGO.

La classe $Op(u, v)$ è identica alla classe vfu del *Formulario* di G. Peano:

$$(\beta) \quad u, v \in \text{Cls} \cdot \text{Op} \cdot f \varepsilon vfu = : x \varepsilon u \cdot \text{Op} \cdot f x \varepsilon v,$$

come la classe $F(u, v)$ è identica alla classe vFu (*functio definita*) della ediz. IV del *Formulario*, pag. 126. La (β) è perfettamente regolare, e la obiezione fatta a proposito di essa cessa di sussistere appena si sia introdotta l'idea primitiva grafica di operatore ⁽¹⁾. Come pure, in virtù della (4), non si può negare ⁽²⁾ agli elementi di vfu la proprietà di eguaglianza, sia perchè dalla (β) risulta che vfu è classe, e per le classi si considera la eguaglianza; sia perchè la definizione di Leibniz può stabilire la condizione $x = y$, qualunque sia la specie di x ed y ; ed è chiaro che se l'eguaglianza (o, meglio, *identità*) può essere logicamente considerata in modo generale, essa deve essere considerata così, e non altrimenti.

⁽¹⁾ Invero la (β) contiene di *non definito* il solo simbolo composto fx (o meglio la preposizione di f ad x); e la proposizione condizionale $fx \varepsilon v$ caratterizza la *funzione monodroma*, o *corrispondenza univoca*.

⁽²⁾ *Formulario*, tom. IV, pag. 27; tom. V, pag. 80.

Le due classi $\text{Op}(u, v)$, $\text{F}(u, v)$, pur dipendendo, nel modo indicato, l'una dall'altra, presentano una differenza che interessa di fare rilevare in vista di quanto dovremo dire a riguardo della *functio definita* del *Formulario*. La differenza è questa: « se u' è una classe formata con gli u , allora, mentre ogni $\text{Op}(u, v)$ è pure un $\text{Op}(u', v)$, le due classi $\text{F}(u, v)$, $\text{F}(u', v)$ non hanno elementi in comune ». In altri termini: un elemento f di $\text{Op}(u, v)$ non è invariabilmente collegato con la classe u su cui opera, potendo il campo di applicazione essere u , o una classe contenuta in u , o anche contenente u ⁽¹⁾; l'elemento f che resta determinato [cfr. (8), (8')] da una w di $\text{F}(u, v)$ viene, invece, dalla w stessa, collegato invariabilmente con il campo di variazione u .

Da questa differenza tra $\text{Op}(u, v)$ e $\text{F}(u, v)$, o, secondo le notazioni del *Formulario*, tra vfu e vFu , e dalla apparente (e vedremo perchè) necessità di collegare un operatore con il suo campo di variabilità, è risultata nel *Formulario* la definizione di *functio definita*. Data la (α) , indipendentemente dal concetto di operatore, e pur essendo necessario di introdurre l'usuale operatore (sen , log , ...), si è stabilito ⁽²⁾:

$$(\varepsilon) \quad u, v \varepsilon \text{Cls} \cdot w \varepsilon \text{F}(u, v) \cdot x \varepsilon u \cdot \bigcirc \cdot wx = \gamma y \varepsilon \{x; y\} \varepsilon w \}.$$

Le osservazioni da fare sono varie. Scrivendo wx si introduce il concetto grafico di scrivere a sinistra di x un simbolo, il w , e poichè si introduce, tanto vale introdurlo prima, e dare la (1). Ma w ha già significato preciso, è un $\text{F}(u, v)$, cioè è una classe di coppie; e in virtù di quale legge logica w può essere identificato a un ente semplice ⁽³⁾, come sen , log , ...? Con la (ε) si viene a dare, in sostanza, nel campo u , questa proposizione:

$$u \varepsilon \text{Cls} \cdot f \varepsilon \text{Op} u \cdot w = (x; fx) | x \cdot u \cdot \bigcirc \cdot f = w,$$

il che non è ammissibile, sia perchè f e w sono enti di specie diversa, sia perchè w è definibile mediante f .

Dalla (ε) risulta che ⁽⁴⁾

$$\text{F}(u, v) \bigcirc \text{Op}(u, v),$$

il che, pure, non è ammissibile, perchè $\text{F}(u, v)$ è una classe di classi (di coppie) e $\text{Op}(u, v)$ è una classe (non di coppie); e del resto, se si ammette, allora un $\text{F}(u, v)$, considerato come operatore [con la (ε)], è collegato con il campo di variabilità u ; ma $\text{F}(u, v)$ è anche un $\text{Op}(u, v)$, quindi non è più collegato con il campo di variabilità.

⁽¹⁾ C. Burali-Forti (III).

⁽²⁾ Tom. IV.

⁽³⁾ C. Burali-Forti, (II).

⁽⁴⁾ *Formulario*, tom. IV, pag. 127.

Si può concludere che mentre l'ente vf_u del *Formulario* è logicamente perfetto e rappresenta nel modo più semplice il concetto di *funzione monodroma* o di *corrispondenza univoca*, l'ente vFu , sebbene perfetto come *classe*, non può dare la funzione nè *ordinaria*, nè *definita*, intendendo che la parola *definita* indichi che il simbolo di funzione determina pure il campo di variabilità. Tale collegamento del simbolo di funzione con il campo di variabilità non può essere ottenuto se non si rinunzia alle forme usuali di scrittura come $\sin x$, $\log x$, ... semplici e così feconde di applicazione, poichè un operatore per gli u sarà sempre un operatore per classi formate con gli u ⁽¹⁾.

Del resto, come abbiamo indicato, la necessità della vFu è soltanto apparente. Nel *Formulario*, vFu comparisce talvolta come classe ⁽²⁾, e in tal caso basta sostituirlo con $F(u, v)$, cioè considerare vFu come classe quale è definita dalla (α) ; talvolta come funzione ⁽³⁾, e in tal caso basta sostituirlo con vf_u , salvo qualche necessaria modificazione nelle notazioni. Così, nelle proposizioni in cui comparisce la derivata, D , in luogo, ad es., di $f \in qFa \vdash b$ basta sostituire $f \in qfa \vdash b$, e a Dfx sostituire $D(f, a \vdash b)$. Del resto, posto che f sia un $qFa \vdash b$ non cessa di essere un $qfa \vdash b$, e quindi Dfx è notazione sempre incompleta, perchè in Df non comparisce il campo $a \vdash b$ di *variabilità* di x , o *campo* di *applicazione* di f , ed è noto che la derivata dipende dalla funzione e dal campo in cui essa opera.

Giova osservare esplicitamente che anche i *complessi d'ordine n* si ottengono senza che vi sia bisogno di ricorrere alla *functio definita*.

Se n è un N_1 e u una classe qualunque, allora $F(1 \cdots n, u)$ può stare al posto di *complesso d'ordine n formato con gli u* , ovvero *sistema di n elementi di u* . Invero, se a è un $F(1 \cdots n, u)$, allora, per la (6), esiste un operatore f tale che a è classe i cui elementi sono le coppie

$$(1; f1), (2; f2), \dots, (n; fn),$$

e $f1, f2, \dots, fn$ sono appunto gli n elementi di u che individuano a . Secondo le notazioni usuali, giova indicare con a_1, a_2, \dots, a_n gli elementi del complesso a ; vale a dire giova porre per definizione:

$$n \in N_1 \cdot r \in 1 \cdots n \cdot u \in \text{Cls} \cdot a \in F(1 \cdots n, u) \cdot \odot \cdot a_r = \{u \cap x \mid (r; x) \in a\},$$

eliminando così del tutto la notazione inesatta a_1, a_2, \dots, a_n , ove la *classe*

⁽¹⁾ Cfr. G. Peano, (V), pag. 8, per il segno X o \downarrow ; e C. Burali-Forti, (III), pag. 10, rispetto all'*inutilità* del segno di *prodotto funzionale* tra f ed x in fx . Nell'ediz. III del *Formulario*, e nell'ediz. V, la *functio definita* è introdotta mediante le coppie formate da un $\text{Op}(u, v)$ e da u ; le osservazioni precedenti si possono ripetere quasi integralmente.

⁽²⁾ Es. ed. V: § 4, 1·2; § 16, 4; § 23, 2·1·4; § 24, 1·0; § 25, 1·0·1, 2·1·2·4·5; ecc.

⁽³⁾ § D, § 8.

dove le p_{si} ($s, i = 1, 2, \dots, n$) sono costanti assegnate. Giova, quindi, ricordare, sia pure incidentalmente, che, anche nel caso di moti stazionari, qualora si tratti di prima approssimazione, lo studio dell'approssimazione stessa (quantunque, di per sè, già di grandissima importanza) non sempre basta per il problema generale, come ha mostrato il Liapounoff nella sua classica Memoria. Ed è per questo che ho ritenuto opportuno di attribuire la denominazione di « prima specie » ai moti stazionari che vengono qui considerati.

Infine, giova osservare, a proposito dello strumento analitico da me adottato nella suddetta ricerca, come non sia, almeno presentemente, da escludere che un procedimento più sbrigativo possa condurre agli stessi criteri di stabilità. Anzi non è, almeno presentemente, da escludere che possa aversi un procedimento più sbrigativo e, in pari tempo, di natura più prossima a quella del problema, giacchè lo studio dei moti stazionari considerati dipende, come è noto, dallo studio delle radici dell'equazione

$$\begin{vmatrix} p_{11} - \omega & p_{12} & \dots & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} - \omega & \dots & p_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p_{n1} & p_{n2} & \dots & p_{nn} - \omega \end{vmatrix} = 0,$$

cioè dallo studio di un'equazione algebrica. Il primo criterio, al quale sono pervenuto, può effettivamente anche aversi, come mi fa osservare il sig. professore Levi-Civita, mediante il procedimento semplice e sbrigativo che qui appresso esporremo, ma l'idea informativa del procedimento medesimo (come ho avuto cura di mostrare allo stesso prof. Levi-Civita) viene a mancare nei riguardi degli altri criteri da me ottenuti. Tuttavia rimando ad altra pubblicazione le dimostrazioni relative a cotesti ulteriori criteri.

PRIMO CRITERIO.

Indichiamo con $-\lambda$ una quantità $>$ della oppure $=$ alla più grande fra le costanti p_{ii} ($i = 1, 2, \dots, n$), od eventualmente una quantità $>$ del oppure $=$ al valore comune delle medesime, e con μ una quantità $>$ del oppure $=$ al massimo, od eventualmente $>$ del oppure $=$ al valore comune, dei valori assoluti delle costanti p_{ij} per i diverso da j ($i \neq j$; $i, j = 1, 2, \dots, n$).

Qualora sia

$$\lambda - (n - 1) \mu \geq 0,$$

ogni soluzione del sistema (1) è certamente stabile ⁽¹⁾.

(1) È implicitamente inteso, sia qui che appresso, che si parla di stabilità nel futuro.

Infatti, si consideri la forma quadratica

$$f = \sum_{s=1}^n \sum_{r=1}^n p_{rs} x_r x_s.$$

Avremo

$$f \leq \mu \{ |x_1| + |x_2| + \dots + |x_n| \}^2 + \sum_{r=1}^n (p_{rr} - \mu) x_r^2.$$

Quindi

$$f \leq \mu \{ |x_1| + |x_2| + \dots + |x_n| \}^2 - (\lambda + \mu) \sum_{r=1}^n x_r^2.$$

Ma, detta σ la somma $|x_1| + |x_2| + \dots + |x_n|$, si ha che la $\sum_{r=1}^n x_r^2$ non può essere inferiore ad $n \left(\frac{\sigma}{n} \right)^2 = \frac{\sigma^2}{n}$. Ora, se $\lambda + \mu \geq 0$, avremo certo

$$f \leq \left(\mu - \frac{\lambda + \mu}{n} \right) \sigma^2.$$

Ne viene che, qualora si abbia $\lambda - (n-1)\mu \geq 0$, sarà $f \leq 0$, cioè la forma quadratica f sarà o semidefinita negativa o definita negativa.

Ora, dalla

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n p_{ij} x_j,$$

moltiplicando per x_i e poi sommando rispetto all'indice i ($i = 1, 2, \dots, n$), si ha

$$\frac{1}{2} \frac{dS_2}{dt} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n p_{ij} x_i x_j,$$

dove S_2 designa la somma $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2$. Talchè, qualora sia $\lambda - (n-1)\mu \geq 0$, avremo che la S_2 non può crescere al crescere di t . Quindi, pensando alla forma delle soluzioni del sistema (1), risulta che, allora, ogni soluzione del sistema medesimo sarà certamente stabile.

SUCCESSIVI CRITERI.

I. S'intenda $-\lambda_{\alpha\alpha} \geq p_{\alpha\alpha}$ ed inoltre $\mu_{\alpha\alpha} >$ del oppure $=$ al massimo, od eventualmente $>$ del oppure $=$ al valore comune, dei valori assoluti delle quantità $\frac{p_{s\alpha} p_{\alpha i}}{p_{\alpha\alpha}}$ (dove $i, s = 1, 2, \dots, \alpha-1, \alpha+1, \dots, n$).

Qualora (almeno in corrispondenza di un certo valore dell'indice α) si abbia simultaneamente

$$\begin{cases} p_{\alpha\alpha} p_{si} - p_{s\alpha} p_{\alpha i} = 0 \\ \lambda_{\alpha\alpha} - (n-1) \mu_{\alpha\alpha} > 0, \end{cases} \quad (s, i = 1, 2, \dots, \alpha-1, \alpha+1, \dots, n)$$

ogni soluzione del sistema (1) è certamente stabile.

II. Sia $p_{ii} \neq p_{rr}$ ($i \neq r$; $i, r = 1, 2, \dots, n$).

La maggiore fra le costanti p_{ii} ($i = 1, 2, \dots, n$) venga indicata con p_{ee} . Inoltre, si designi con ν una quantità $>$ del oppure $=$ al massimo, od eventualmente $>$ del oppure $=$ al valore comune, dei valori assoluti delle quantità p_{sj} , $\frac{p_{se} p_{sj}}{p_{ee} - p_{ss}}$, $\frac{p_{se} p_{es}}{p_{ee} - p_{ss}}$ (intendendo $j \neq s$; $j, s = 1, 2, \dots, e - 1, e + 1, \dots, n$) ⁽¹⁾. Infine sia $-\lambda \geq p_{ee}$.

Qualora sia $p_{ii} \neq p_{rr}$ ($i \neq r$; $i, r = 1, 2, \dots, n$), ed inoltre si abbia

$$\lambda - (n - 1) \nu \geq 0,$$

ogni soluzione del sistema (1) è certamente stabile.

III. Sia $p_{ii} \neq p_{rr}$ ($i \neq r$; $i, r = 1, 2, \dots, n$).

Sia, inoltre, μ_α una quantità $>$ della oppure $=$ alla massima, od eventualmente $>$ del oppure $=$ al valore comune, delle quantità positive

$$\left| \frac{p_{s\alpha} p_{\alpha s}}{p_{\alpha\alpha} - p_{ss}} \right|, \quad |p_{sj}| + \left| \frac{p_{s\alpha} p_{\alpha j}}{p_{\alpha\alpha} - p_{ss}} \right|,$$

(intendendo $j \neq s$; $j, s = 1, 2, \dots, \alpha - 1, \alpha + 1, \dots, n$). Infine sia $-\lambda$ una quantità superiore oppure eguale alla più grande fra le costanti p_{rr} ($r = 1, 2, \dots, n$).

Qualora sia $p_{ii} \neq p_{rr}$ ($i \neq r$; $i, r = 1, 2, \dots, n$), ed inoltre (almeno in corrispondenza di un certo valore dell'indice α) sia

$$\lambda - (n - 1) \mu_\alpha \geq 0,$$

ogni soluzione del sistema (1) è certamente stabile.

Come ho già detto, rimando ad altra pubblicazione le dimostrazioni relative a questi successivi criterî.

(1) Nel caso $n = 2$, sarà, delle quantità p_{sj} , $\frac{p_{se} p_{sj}}{p_{ee} - p_{ss}}$, $\frac{p_{se} p_{es}}{p_{ee} - p_{ss}}$, diversa da zero

soltanto la $\frac{p_{se} p_{es}}{p_{ee} - p_{ss}}$

Matematica. — *Sur la représentation des fonctionnelles continues.* Nota di R. GATEAUX, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Les fonctions $z(\alpha)$, dont il sera question ici, sont des fonctions réelles continues de la variable réelle α , $0 \leq \alpha \leq 1$. Nous désignerons par D l'ensemble de ces fonctions, telles que $A \leq z \leq B$, A et B étant deux nombres donnés.

Nous désignerons par $V[z]$, avec ou sans indice, des expressions de la forme :

$$(1) \quad V[z] = K_0 + \sum_p^{1, \dots, m} \int_0^1 \dots \int_0^1 K_p(\alpha_1, \dots, \alpha_p) z(\alpha_1) \dots z(\alpha_p) d\alpha_1 \dots d\alpha_p,$$

K_0 étant une constante, K_p une fonction continue de $\alpha_1, \dots, \alpha_p$.

Soit $U[z]$ une fonctionnelle définie et continue dans D . On peut déterminer une suite d'expressions $V_n[z]$, de la forme (1), telles que

$$(2) \quad U[z] = \lim_{n \rightarrow \infty} V_n[z],$$

la convergence étant uniforme dans tout ensemble compact extrait de D .

Ce théorème est analogue à celui de Weierstrass sur la représentation d'une fonction continue comme limite d'une suite de polynômes. Il a été énoncé et démontré par M. Fréchet (Annales de l'École normale supérieure, mai 1910). J'en ai indiqué une démonstration plus élémentaire (Comptes rendus, 4 août 1913).

Il peut être intéressant de posséder une représentation (2), la convergence étant uniforme dans tout le domaine D . Le théorème suivant établit les conditions nécessaires et suffisantes auxquelles doit satisfaire $U[z]$ pour que ce résultat puisse être obtenu.

THÉORÈME. — *La fonctionnelle $U[z]$ étant définie dans D , pour qu'elle soit limite d'expressions $V_n[z]$, la convergence étant uniforme dans D , il faut et il suffit que :*

- 1°) $U[z]$ soit uniformément continue dans D ;
- 2°) quel que soit ε positif, on puisse diviser l'intervalle $(0, 1)$ dans lequel sont définies les fonctions $z(\alpha)$, en un nombre fini d'intervalles tels que, si $z(\alpha), t(\alpha)$ sont deux fonctions du domaine D ayant la même valeur moyenne dans chacun de ces intervalles, on ait :

$$|U[z] - U[t]| < \varepsilon.$$

A) La condition est nécessaire. Nous supposons que $U|[\bar{z}]|$ est la limite d'expressions $V_n|[\bar{z}]|$, la convergence étant uniforme dans D . Nous vérifions d'abord que les conditions 1°) et 2°) sont satisfaites pour toute expression $V_n|[\bar{z}]|$. De là nous concluons qu'elles le sont pour $U|[\bar{z}]|$.

B) La condition est suffisante. Nous supposons les conditions 1°) et 2°) satisfaites pour $U|[\bar{z}]|$. Etant donné ε positif, il nous faut déterminer une expression $V|[\bar{z}]|$ telle que :

$$|U|[\bar{z}]| - V|[\bar{z}]| < \varepsilon$$

dans le domaine D . Nous opérons de la façon suivante pour construire $V|[\bar{z}]|$:

a) Nous divisons l'intervalle $(0, 1)$ en intervalles I_1, \dots, I_q , d'étendues $\delta_1, \dots, \delta_q$, séparés par les points l_1, \dots, l_{q-1} , et tels que, si z, t ont la même valeur moyenne dans chacun d'eux, nous ayons :

$$|U|[\bar{z}]| - U|[\bar{t}]| < \frac{\varepsilon}{4}.$$

b) Soit δ le plus petit des nombres δ_k , et h un nombre plus petit que δ . Nous désignerons par $\zeta(\alpha)$ une fonction continue, constante dans les intervalles $(0, l_1)$, $(l_1 + h, l_2)$, \dots , $(l_{q-1} + h, 1)$ où elle est égale à ζ_1, \dots, ζ_q , et linéaire dans les intervalles restants.

À toute fonction $\zeta(\alpha)$ nous attachons un nombre $U|[\zeta]| = u(\zeta_1, \dots, \zeta_q)$ ainsi défini :

Si ζ appartient à D , $U|[\zeta]|$ est la valeur de la fonctionnelle que nous considérons, pour la fonction ζ .

Si ζ n'appartient pas à D , nous remplaçons par B ceux des nombres ζ_k qui sont plus grands que B , et par A ceux qui sont plus petits que A . Les nombres ζ'_k , ainsi obtenus, caractérisent une fonction $\zeta'(\alpha)$ appartenant à D , et nous posons $U|[\zeta]| = U|[\zeta']|$.

La fonction $u(\zeta_1, \dots, \zeta_q) = U|[\zeta]|$ est ainsi définie et continue pour toutes les valeurs de ses variables.

c) À toute fonction z de D , nous faisons correspondre la fonction ζ (appartenant ou non à D) ayant la même valeur moyenne que z dans chacun des intervalles I_k .

Nous démontrons, ensuite, que si l'on choisit h plus petit qu'un certain nombre h_1 , on a :

$$|U|[\bar{z}]| - U|[\bar{\zeta}]| < \frac{\varepsilon}{2}.$$

En effet, si ζ appartient à D , c'est évident d'après a).

Et si ζ n'appartient pas à D , nous formons une fonction z' , correspondant à ζ' au sens précédemment indiqué, et voisine de z . Par l'intermédiaire

de $U|[\mathcal{z}]|$ et $U|[\mathcal{z}']|$, en nous appuyant sur ce que $U|[\mathcal{z}]|$ est uniformément continue dans D , nous démontrons que l'inégalité précédente est satisfaite dès que $h < h_1$.

d) Quand \mathcal{z} varie dans D , la fonction ζ correspondante varie entre des limites $A - \lambda, B + \lambda$. Nous déterminons un polynome $p(\zeta_1, \dots, \zeta_q)$ tel que dans ce dernier domaine nous ayons :

$$|u(\zeta_1, \dots, \zeta_q) - p(\zeta_1, \dots, \zeta_q)| < \frac{\varepsilon}{4};$$

alors :

$$|U[\mathcal{z}] - p(\zeta_1, \dots, \zeta_q)| < \frac{3\varepsilon}{4}.$$

ζ_1, \dots, ζ_q s'expriment linéairement au moyen des valeurs moyennes z_1, \dots, z_q de \mathcal{z} dans les intervalles I_1, \dots, I_q . On a :

$$p(\zeta_1, \dots, \zeta_q) = p_1(z_1, \dots, z_q).$$

Si nous remplaçons les quantités z_k par leurs valeurs $\int_{l_{k-1}}^{l_k} z(\alpha) d\alpha$, p_1 deviendrait une expression $V|[\mathcal{z}]|$, mais dans laquelle les fonctions K_p ne seraient pas continues.

e) Pour éviter cet inconvénient, au lieu de z_k nous substituons :

$$z'_k = \int_{l_{k-1}}^{l_k} a(\alpha) z(\alpha) d\alpha,$$

$a(\alpha)$ étant une fonction continue nulle aux points l_k (ce qui rend les fonctions K_p continues), égale à 1 dans les intervalles

$$(0, l_1 - h'), \dots, (l_{k-1} + h', l_k - h'), \dots, (l_{q-1} + h', 1),$$

et linéaire dans les intervalles restants.

Dès que h' est plus petit qu'une certaine quantité h'_1 , on a :

$$|p_1(z_1, \dots, z_q) - p_1(z'_1, \dots, z'_q)| < \frac{\varepsilon}{4}.$$

Or, si nous remplaçons les z'_k par leurs expressions, p_1 devient une expression $V|[\mathcal{z}]|$, pour laquelle on a :

$$|U|[\mathcal{z}]| - V|[\mathcal{z}]|| < \varepsilon.$$

$V|[\mathcal{z}]|$ est l'expression cherchée.

Matematica. — *Sur les fonctions permutables analytiques.*
Nota di JOSEPH PÉRÈS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

§ 1. — PRÉLIMINAIRES.

Les fonctions permutables dont il s'agit ici, sont les fonctions permutables de 1^{ère} espèce. J'exposerai dans cette Note une méthode nouvelle résolvant simplement le problème suivant:

Étant donnée une fonction $f(x, y)$ analytique régulière autour de l'origine ($x = 0, y = 0$), déterminer toutes les fonctions analytiques régulières autour de l'origine et permutables avec elle.

Ce problème est résolu par M.^r Volterra ⁽¹⁾ dans le cas où la fonction donnée est d'ordre 1 ou d'ordre 2 autour de l'origine. J'ai étendu sa méthode au cas où la fonction est d'ordre n ⁽²⁾. Ce sera le cas où, $f(x, y)$ admettant exactement $(y - x)^{n-1}$ en facteur, le développement en série de Taylor du quotient commence par un terme constant non nul ⁽³⁾. Mais il est des fonctions analytiques très simples qui ne sont d'aucun ordre autour de l'origine: par exemple la fonction

$$ax + by \quad \text{avec } a + b \neq 0;$$

pour de telles fonctions le problème n'est pas résolu. La méthode que je vais donner s'applique aussi bien à ces fonctions qu'à celles qui sont d'un ordre déterminé.

D'ailleurs, même dans le cas des fonctions d'ordre déterminé, le 2 méthodes répondent au même problème de façons suffisamment différentes pour ne pas faire double emploi. La méthode de M.^r Volterra est une méthode qui transforme le problème dans une équation intégral-différentielle; elle répond à la question par une série exponentiellement convergente, très commode pour les applications. La méthode que je vais indiquer donne une forme nécessaire et suffisante du développement en série de Taylor des fonctions cherchées.

(¹) Rend. R. Accad. Lincei, 1^{er} sem. 1910, pag. 425, et 1^{er} sem. 1911, pag. 296; *Leçons sur les fonctions de lignes* (Paris, 1913), chap. XI. Le problème que traite M.^r Volterra est même plus général que celui ici posé: il ne se restreint pas aux fonctions analytiques.

(²) Comptes-rendus, 1^{er} sem. 1913.

(³) On constate sans peine ce fait en se reportant aux conditions données par M.^r Volterra [loc. cit.] pour que la fonction soit d'ordre n , conditions qui doivent être vérifiées autour de l'origine.

§ 2. — UN THÉORÈME SUR LES FONCTIONS PERMUTABLES.

Soit $\varphi(x, y)$ une des fonctions cherchées; on doit avoir

$$(1) \quad \int_x^y \{f(x, \xi) \varphi(\xi, y) - \varphi(x, \xi) f(\xi, y)\} d\xi = 0,$$

d'où, en dérivant $p + 1$ fois par rapport à y ;

$$\sum_0^p \frac{\partial^i}{\partial y^i} \{f(x, y) \varphi_{p-i}(y, y) - \varphi(x, y) f_{p-i}(y, y)\} + \\ + \int_x^y \{f(x, \xi) \varphi_{p+1}(\xi, y) - \varphi(x, \xi) f_{p+1}(\xi, y)\} d\xi = 0,$$

avec les notations abrégées

$$\varphi_k(x, y) = \frac{\partial^k}{\partial y^k} \varphi(x, y), \quad f_k(x, y) = \frac{\partial^k}{\partial y^k} \varphi(x, y),$$

d'où, en y faisant $y = x$,

$$(2) \quad \sum_0^p \sum_0^i C_i^p \left\{ f_s(x, x) \cdot \frac{d^{i-s}}{dx^{i-s}} (\varphi_{p-i}(x, x)) - \right. \\ \left. - \varphi_s(x, x) \cdot \frac{d^{i-s}}{dx^{i-s}} (f_{p-i}(x, x)) \right\} = 0.$$

Imaginons que les fonctions

$$f(x, x), f_1(x, x), \dots, f_{a-1}(x, x) \\ \varphi(x, x), \varphi_1(x, x), \dots, \varphi_{b-1}(x, x)$$

soient identiquement nulles, tandis que

$$f_a(x, x), \quad \varphi_b(x, x)$$

ne sont pas identiquement nuls. Alors la 1^{ère} équation (2), qui ne soit pas vérifiée identiquement, correspond à $p = a + b + 1$ et s'écrit:

$$(a + 1) f_a(x, x) \frac{d}{dx} \varphi_b(x, x) - (b + 1) \varphi_b(x, x) \frac{d}{dx} f_a(x, x) = 0,$$

d'où

$$\frac{[\varphi_b(x, x)]^{a+1}}{[f_a(x, x)]^{b+1}} = \text{constante}.$$

On en conclut immédiatement le théorème suivant:

THÉORÈME. Si les 2 fonctions permutables f et φ admettent respectivement en facteur exactement $(y - x)^a$ et $(y - x)^b$; et si l'on pose

$$f(x, y) = (y - x)^a g(x, y) \\ \varphi(x, y) = (y - x)^b h(x, y),$$

on a

$$\frac{[h(x, x)]^{a+1}}{[g(x, x)]^{b+1}} = \text{constante}.$$

Ce théorème, dont la démonstration ne nécessite pas l'analyticité de φ et ψ , mais seulement l'existence d'un nombre suffisant de dérivées, généralise le théorème de M.^r Volterra, d'après lequel, si $f(x, y)$ est du premier ordre, on a

$$\frac{\varphi(x, x)}{f(x, x)} = \text{constante.}$$

Il jouera un rôle dans cette note par le corollaire suivant:

COROLLAIRE. $f(x, y)$ et $\varphi(x, y)$ étant deux fonctions permutables analytiques telles que la première admette exactement, la seconde au moins, $(y - x)^a$ en facteur, on peut toujours trouver une constante μ , et une seule, telle que

$$\varphi(x, y) - \mu f(x, y)$$

admette au moins $(y - x)^{a+1}$ en facteur.

§ 3. — LES SÉRIES « COMPOSÉES » D'UNE SÉRIE DONNÉE.

Considérons un développement, convergent ou non, peu importe dans ce §, procédant selon les puissances positives de x et y :

$$(1) \quad \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} a_{pq} x^p y^q.$$

Nous le désignerons par la notation abrégée $f(x, y)$; si on le compose avec lui-même 1, 2, ... $n - 1$ fois, on obtient des développements analogues

$$\dot{f}^2(x, y), \dot{f}^3(x, y), \dots, \dot{f}^n(x, y)$$

parfaitement définis. Si enfin

$$a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$$

sont des nombres arbitraires, l'expression

$$(2) \quad a_1 f(x, y) + a_2 \dot{f}^2(x, y) + \dots + a_n \dot{f}^n(x, y) + \dots$$

peut être mise sous la forme d'une série analogue à (1),

$$(3) \quad \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} c_{pq} x^p y^q$$

parfaitement déterminée. Chaque coefficient c_{pq} est un certain polynome des lettres a_{pq} et a_n .

Donnons nous inversement un développement de forme (3): il pourra arriver qu'il se laisse mettre sous la forme (2). Si oui, il est bien facile de

se rendre compte que les a_1, a_2, \dots, a_n sont déterminés d'une façon unique et fort simplement.

DÉFINITION. Nous dirons de toute série (2) qui se laisse mettre sous la forme (2), qu'elle est composée de f .

§ 4. RETOUR AU PROBLÈME POSÉ AU § 1.

Soit donc une fonction $f(x, y)$ analytique régulière autour de l'origine et soit à déterminer toutes les fonctions analytiques régulières autour de l'origine et permutable avec $f(x, y)$.

I. Toute série des puissances de x et de y convergente autour de l'origine et COMPOSÉE de $f(x, y)$, représente une fonction $\varphi(x, y)$ qui répond à la question (1).

Soit, en effet,

$$\varphi(x, y) = a_1 f + a_2 \overset{*}{f}^2 + \dots + a_n \overset{*}{f}^n + \dots$$

en écrivant que

$$\overset{*}{f} \varphi = \varphi \overset{*}{f}$$

on obtient certaines relations (2) entre les a_1, a_2, \dots, a_n , relations dont chacune ne contient qu'un nombre fini des $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$. Comme ces relations sont identiquement vérifiées quand les $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ non nuls sont en nombre fini, elles sont toujours identiquement vérifiées.

Admettons, maintenant, que

$$f(x, x)$$

ne soit pas pas identiquement nul (3).

II. Réciproque: Toute série des puissances de x et y représentant une fonction $\varphi(x, y)$ analytique autour de l'origine et permutable avec f est COMPOSÉE de f .

Appliquons en effet le corollaire du § 2. Les fonctions

$$f(x, y), \overset{*}{f}^2(x, y), \dots, \overset{*}{f}^n(x, y), \dots$$

admettent respectivement, exactement,

$$(y - x)^0, (y - x)^1, \dots, (y - x)^{n-1}, \dots$$

(1) Si la série $\varphi = a_1 f + a_2 \overset{*}{f}^2 + \dots$ était absolument et uniformément convergente ce résultat serait évident. Mais, ici comme dans la suite, nous ne faisons aucune hypothèse de ce genre: nous supposons seulement que $\varphi(x, y)$ est analytique.

(2) En égalant les coefficients de $x^p y^q$ dans les deux membres.

(3) Cela n'empêche pas que $f(0, 0)$ puisse être nul, la fonction $f(x, y)$ n'étant par conséquent d'aucun ordre autour de l'origine (ex. $ax + by$).

en facteur. Il est donc possible de trouver de nombres $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ tels que la différence

$$\varphi(x, y) - a_1 f(x, y)$$

admette au moins $(y - x)$ en facteur, et la différence

$$\varphi(x, y) - a_1 f(x, y) - a_2 f^2(x, y) - \dots - a_n f^n(x, y)$$

admette au moins $(y - x)^n$ en facteur, etc. C'est dire que la série en x et y qui représente cette différence, n'a pas de termes de degré inférieur à n . Il en est donc de même de la différence

$$\varphi(x, y) - \sum_{p=1}^{\infty} a_p f^p(x, y);$$

cette dernière différence est donc identiquement nulle: ce qui démontre la proposition.

Le problème posé au § 1 est ainsi résolu: on obtiendra toutes les fonctions $\varphi(x, y)$ par des développements

$$(4) \quad \varphi(x, y) = \sum_{p=1}^{\infty} a_p f^p(x, y)$$

les a_p étant des constantes arbitraires telles seulement que la série

$$\sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} a_{pq} x^p y^q$$

obtenue en ordonnant le second membre de (4), soit convergente autour de l'origine; c'est un fait que l'on sait exprimer, au moins théoriquement.

Je me suis restreint, ici, au cas où $f(x, x)$ n'est pas identiquement nul. Les autres cas sont plus compliqués et je les étudierai dans une autre Note. J'indique seulement, ici, que le cas où la fonction $f(x, y)$ est d'ordre n autour de l'origine, se ramène immédiatement au précédent: c'est le cas où

$$(5) \quad f(x, y) = (y - x)^{n-1} \{ a_0 + \sum a_{pq} x^p y^q \}, \quad a_0 \neq 0.$$

L'équation

$$\psi^n(x, y) = f(x, y)$$

admet alors une solution analytique $\psi(x, y)$ telle que

$$\psi(x, x) \neq 0,$$

et les fonctions permutables avec f sont les mêmes que les fonctions permutables avec ψ que nous savons former.

Le cas où α_0 est nul et où, dans le développement (5), les premiers α_{pq} non nuls correspondent à $p + q = m$, m étant premier avec n , est aussi très simple: on démontre encore aisément la réciproque II.

§ 5. — APPLICATIONS.

$\varphi(x, y)$ et $\psi(x, y)$ étant des fonctions analytiques autour de l'origine, et $\chi(x, y)$ une fonction inconnue, les équations

$$\psi \chi = \varphi$$

et

$$\chi^n = \varphi$$

n'ont encore été étudiées que lorsque φ et ψ sont d'ordres déterminés. Admettons que φ et ψ soient permutables avec une fonction $f(x, y)$ telle que $f(x, x)$ ne soit pas identiquement nul. On obtiendra alors aisément, par application des résultats précédents, la solution χ sous la forme

$$\delta_1 f(x, y) + \delta_2 f^2(x, y) + \dots + \delta_n f^n(x, y) + \dots:$$

c'est-à-dire, en ordonnant,

$$\sum_p \sum_q d_{p,q} x^p y^q;$$

mais on ne sait pas *a priori* si cette dernière série converge autour de l'origine (sauf dans les cas déjà étudiés où φ et ψ sont d'ordres déterminés). On peut montrer qu'elle converge; mais cette dernière démonstration me ferait tout à fait sortir du cadre de cette Note, et je me réserve de revenir sur elle.

Matematica. — *Un nuovo aspetto dato al teorema di Goldbach.* Nota di M. VECCHI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

1. Premesso che parlerò esclusivamente di numeri interi, indico con p_n l' n -esimo numero primo dispari, e chiamo *dello stesso ordine* due numeri primi p_h e p_{h+a} , ($a \geq 1$), quando è

$$(1) \quad p_h^2 > p_{h+a}.$$

Ciò posto, mi propongo di dimostrare il teorema:

2. *Condizione necessaria e sufficiente affinché un numero pari $2n > 132$ sia la somma di due numeri primi dello stesso ordine in $E\left(\frac{p+1}{2}\right)$ modi diversi [essendo $E(x)$ il massimo intero non maggiore di x], è che esi-*

stano q numeri non maggiori di $n - p_{m+1} + 1$ e non rappresentabili da alcuna delle forme

$$(2) \quad \begin{cases} a_1 + 3x, b_1 + 5x, \dots, l_1 + p_m x \\ a_2 + 3x, b_2 + 5x, \dots, l_2 + p_m x; \end{cases}$$

dove p_{m+1} è il più piccolo numero primo, per cui sia

$$(3) \quad p_{m+1}^2 + p_{m+1} > 2n,$$

e il termine noto di ciascuna delle forme (2) è resto rispetto al numero primo dispari che è coefficiente di x .

3. Per lo scopo diretto della dimostrazione, stabilisco una formula che rappresenta tutti e soli i numeri primi a partire da 3. Essa è data dal seguente teorema:

Condizione necessaria e sufficiente affinchè il numero $N > 2$ sia primo e che esso possa porsi sotto la forma

$$(4) \quad 2^\alpha \pi'_m - \pi_m,$$

dove π_m è il prodotto dei numeri primi dispari da 1 a p_m inclusivamente; p_m è il più grande numero primo dispari per cui sia: $p_m \leq E(\sqrt{N})$; π'_m è prodotto di potenze di numeri primi $> p_m$ con esponenti ≥ 0 , e $x \leq 1$, ed inoltre

$$(5) \quad 2^\alpha \pi'_m - \pi_m < p_{m+1}^2.$$

La condizione è sufficiente: inverò, nella differenza (4) non può entrare un fattore di π_m , nè uno di π'_m , perchè ciascuno di essi, entrando pure in uno dei termini, dovrebbe entrare nell'altro, contro l'ipotesi. Nè può entrare in essa differenza, insieme con un fattore primo compreso fra p_m e p_m^2 (non divisore di π'_m), un altro fattore primo > 1 , perchè questo, per la (5), dovrebbe essere $< p_{m+1}$, ciò che si è escluso. Onde la differenza (4) è un numero primo (dispari) maggiore di p_m , e però > 2 .

La condizione è necessaria: inverò, se N è primo > 2 , la somma $N + \pi_m$ sarà composta del fattore 2 con esponente ≥ 1 e (eventualmente) di fattori primi che dovranno essere $> p_m$, perchè, se uno di essi (per es. $q \leq p_m$) entrasse nella somma, entrerebbe, come in π_m , anche in N , che non sarebbe più primo. E deve verificarsi la (5), perchè, se fosse $N \geq p_{m+1}^2$, sarebbe anche $p_{m+1} \leq E(\sqrt{N})$, contro l'ipotesi.

Ad esempio: per il numero 83, è $p_m = 7$, $\pi_m = 3 \cdot 5 \cdot 7$: onde

$$83 = 2^2 \cdot 47 - 3 \cdot 5 \cdot 7;$$

per cui 83 è primo.

Essendo 167 primo, può porsi sotto la forma (4) che dà:

$$167 = 2 \cdot 661 - 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11.$$

4. È manifesto che la forma caratteristica dei numeri primi, così costruita, è pure unica per ogni numero primo, onde ci è luogo a parlare di un

Algoritmo dei numeri primi: Dato un numero primo p , si determina p_m tale che $p_m \leq E(\sqrt{p}) < p_{m+1}$, si costruisce π_m , si scompone in fattori primi la somma $\pi_m + p = S$, e si ha la forma caratteristica del numero primo p :

$$(6) \quad p = S - \pi_m.$$

5. In modo analogo al teorema precedente si dimostra il teorema:

Condizione necessaria e sufficiente affinché un numero $N > 121$ sia primo, è che esso possa porsi sotto la forma

$$(7) \quad \pi_m - 2^y \pi'_m,$$

dove sono conservate le notazioni precedenti, ed è pure:

$$y \geq 1, \quad \pi_m - 2^y \pi'_m < p_{m+1}^2.$$

6. Da questo teorema discende un *secondo algoritmo dei numeri primi*. Dato un numero primo $p > 121$, si determini p_m e quindi π_m ; si faccia la differenza $\pi_m - p = D$; si scomponga D in fattori primi: sarà

$$(8) \quad p = \pi_m - D,$$

la forma caratteristica (7) del numero p . Così si ha, ad esempio,

$$131 = 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 - 2^{10},$$

$$193 = 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13 - 2 \cdot 7411.$$

7. Se si prescinde dagli algoritmi cui hanno dato luogo i due teoremi precedenti, le due forme caratteristiche, in quelli esibite, possono essere estese nel senso di sostituire al p_m , che in quelle figura, uno qualunque dei numeri primi $> p_m$ e $< p$. Ora, dati due numeri primi dello stesso ordine e maggiori di 121, p_h e p_{h+a} , e posto

$$E(\sqrt{p_{h+a}}) = p_m,$$

per la (1) è

$$p_m < p_h;$$

onde, se diciamo *fattori essenziali* di un numero primo p_{h+a} i fattori che figurano nel π_m delle sue forme (4) e (7), il numero primo p_h potrà essere rappresentato dalle due forme (pure caratteristiche pei numeri primi):

$$(8) \quad 2^{\alpha_1} \pi'_{\mu} - \pi_m, \quad \pi_m - 2^{y_1} \pi'_{\mu'},$$

dove π'_{μ} e $\pi'_{\mu'}$ sono prodotti di fattori (eventuali) $> p_m$, e π_m è prodotto

dei fattori essenziali di p_{h+a} . Per tal modo le forme (4) e (7) di p_{h+a} e le (8) di p_h hanno comune il π_m .

8 Dato ora un numero pari $2n > 132$, sia p_{m+1} il massimo numero primo, per cui

$$(8) \quad p_{m+1}^2 + p_{m+1} > 2n;$$

dico che è

$$(9) \quad n > p_{m+1}.$$

Invero, per la (8), è

$$n \geq \frac{p_m^2 + p_m}{2};$$

ma per ogni valore di p_{m+1} si ha, per il teorema di Bertrand-Tchebichef,

$$4p_m > p_{m+1},$$

e quindi:

$$n > \frac{p_{m+1}^2 + 8p_{m+1}}{32};$$

ma a partire da $p_{m+1} = 29$, è sempre

$$p_{m+1}^2 > 28p_{m+1},$$

onde segue la (9); la quale, per $p_{m+1} < 29$, si può verificare.

9. Dalla (9) si ha

$$(10) \quad 2n - p_{m+1} > p_{m+1}.$$

Allora si ponga

$$(11) \quad 2n = 2(\alpha - \beta)$$

e si faccia variare α sotto la condizione

$$(12) \quad \frac{\pi + p_{m+1}}{2} \leq \alpha \leq \frac{\pi + 2n - p_{m+1}}{2},$$

dove è: $\pi = 3 \cdot 5 \cdot 7 \dots p_m$. Ai valori estremi di α nell'intervallo definito dalla (12) corrispondono i valori estremi p_{m+1} e $2n - p_{m+1}$ per $2\alpha - \pi$; per $\pi - 2\beta$ corrispondono i valori estremi $2n - p_{m+1}$ e p_{m+1} . Ora, per le (8), (12) risulta

$$(13) \quad p_{m+1} \leq 2\alpha - \pi < p_{m+1}^2,$$

onde sarà pure

$$p_{m+1}^2 > \pi - 2\beta \geq p_{m+1}.$$

10. Dalla (11) si ha:

$$(14) \quad 2n = 2\alpha - \pi + \pi - 2\beta.$$

Per i teoremi [3] e [5], solo e sempre quando 2α e 2β saranno della forma $2^z \pi'$ (dove $z \leq 1$, e π' è = 1 oppure è il prodotto di numeri primi

maggiori di p_m), i due numeri $2\alpha - \pi$ e $\pi - 2\beta$, di somma $2n$, saranno primi (dello stesso ordine); e nell'intervallo ω definito dalla (12)

$$(15) \quad \omega = n - p_{m+1} + 1,$$

e sotto le forme $2\alpha - \pi$ e $\pi - 2\beta$ cadranno necessariamente tutti i numeri (e, quindi, anche primi) di somma $2n$, soddisfacenti alla condizione (13) (e, quindi, dello stesso ordine).

11. Se α_i e β_i sono i valori di α e β varianti da $i = 1$ ad $i = \omega$, per le (11), (12) e (14) la

$$(16) \quad n + \beta_i = \alpha_i$$

offre un algoritmo per trovare tutti i numeri primi dello stesso ordine che danno per somma $2n$. Invero, se α_k e β_k sono entrambi della forma $2^s \pi'$ (dove $s \geq 0$), i due numeri $2\alpha_k - \pi$ e $\pi - 2\beta_k$ sono primi dello stesso ordine.

12. Se $a_1, b_1, c_1, \dots, l_1$; $a_2, b_2, c_2, \dots, l_2$ sono i valori minimi di i per cui è ordinatamente

$$\begin{aligned} \alpha_i &\equiv 0 \pmod{3, 5, 7, \dots, p_m} \\ \beta_i &\equiv 0 \pmod{3, 5, 7, \dots, p_m}, \end{aligned}$$

ogni numero $\leq \omega$, che non sia rappresentabile da alcuna delle forme

$$(2) \quad \begin{cases} a_1 + 3x, b_1 + 5x, \dots, l_1 + p_m x \\ a_2 + 3x, b_2 + 5x, \dots, l_2 + p_m x, \end{cases}$$

sarà un valore k di i per cui $2\alpha_k - \pi$ e $\pi - 2\beta_k$ saranno numeri primi dello stesso ordine. Viceversa, ogni valore k di i per cui è soddisfatta questa ultima condizione, essendo le formule (4) e (7) caratteristiche, soddisfa alla condizione posta nell'ipotesi.

13. Ora α_h e $\beta_{\omega-h+1}$ sono contemporaneamente divisibili o no per i numeri $3, 5 \dots p_m$, perchè è

$$\alpha_h + \beta_{\omega-h+1} = \pi;$$

segue che nell'algoritmo [11] i numeri primi si presentano due volte, e ogni coppia di numeri uguali si presenta simmetricamente rispetto al termine $\frac{\alpha_{\omega+1}}{2}$ se n è dispari, e rispetto ai due termini $\frac{\alpha_{\omega}}{2}$ e $\frac{\alpha_{\omega+1}}{2}$ se n è pari.

Nel caso di n primo, i due numeri $2\frac{\alpha_{\omega+1}}{2} - \pi$ e $\pi - 2\frac{\beta_{\omega+1}}{2}$ sono primi, ed uguali entrambi ad n . Perciò, se φ è il numero dei numeri $\leq \omega$ non rappresentabili da alcuna delle forme (2), il numero dei modi diversi di scomposizione di $2n$ in numeri primi dello stesso ordine sarà $\frac{\varphi}{2}$ per n composto,

e sarà $E\left(\frac{\varphi}{2}\right) + 1$ per n primo; onde esso sarà, in generale, $E\left(\frac{\varphi+1}{2}\right)$.

Le considerazioni svolte [10], [12] e [13], giustificano l'affermazione inversa. Così il teorema [2] è stabilito.

14. Variando $2n$, il p_{m+1} resta utile per l'algoritmo [11] dal valore

$$2n = p_m^2 + p_m$$

al valore

$$2n = p_{m+1}^2 + p_{m+1} - 2;$$

onde, per un dato p_{m+1} , il minimo valore di ω sarà

$$(16) \quad \omega_1 = \frac{p_m^2 + p_m}{2} - p_{m+1} + 1.$$

15. Tenuto conto della (16), che elimina n , il teorema [2] per il caso di $\varphi = 1$ dà:

Condizione necessaria e sufficiente affinché un numero pari $2n > 132$ sia la somma di due numeri primi dello stesso ordine, è che esista almeno un numero minore di

$$\frac{p_m^2 + p_m}{2} - p_{m+1} + 2$$

non rappresentabile da alcuna delle forme [2].

Il qual teorema sembra additare una via alla dimostrazione del teorema di Goldbach.

Matematica. — *Teoria del Colpo d'ariete* ⁽¹⁾. Nota dell'ingegnere L. ALLIEVI, presentata dal Corrispondente V. REINA.

IV. — CONTRACCOLPI DI RITORNO A REGIME.

Se dopo una manovra di chiusura o di apertura che ha messo la tubazione in regime perturbato, l'intercettatore venga arrestato, è senz'altro evidente che il fenomeno idrodinamico successivo all'arresto deve svolgersi assintoticamente alle nuove condizioni di regime permanente, relative al grado di apertura raggiunto.

Indicando con η_* , ζ_* i valori di η e ζ relativi a un istante t_* della 1^a fase dopo l'arresto, è ovvio che la serie concatenata $\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \dots$ ecc., rela-

) La Nota I, *Esposizione generale del metodo*, fu pubblicata nel volume IX, serie 5^a, delle Memorie dell'Accademia.

Le Note successive, di carattere prevalentemente tecnico, appaiono negli Atti della Associazione Elettrotecnica italiana, e del Collegio degli ingegneri di Milano.

Si dà qui il riassunto della Nota IV, mentre il riassunto delle Note II e III fu pubblicato nel volume XXII, serie 5^a, 1^o sem., fasc. 8^o, dei Rendiconti dell'Accademia.

tiva agli istanti $t_* + \mu$, $t_* + 2\mu$, $t_* + 3\mu$, ecc., sarà, per la relazione fondamentale (9) (ved. Nota I)

$$\zeta_{i-1}^2 + \zeta_i^2 - 2 = 2\varrho(\eta_{i-1}\zeta_{i-1} - \eta_i\zeta_i),$$

determinata dal sistema:

$$(XVII) \quad \left\{ \begin{array}{l} \zeta_*^2 + \zeta_1^2 - 2 = 2\varrho_*(\zeta_* - \zeta_1) \\ \zeta_1^2 + \zeta_2^2 - 2 = 2\varrho_*(\zeta_1 - \zeta_2) \\ \zeta_2^2 + \zeta_3^2 - 2 = 2\varrho_*(\zeta_2 - \zeta_3) \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

avendo posto $\varrho\eta_* = \varrho_* =$ caratteristica della tubazione pel nuovo stato di regime.

Il valore limite di tali serie concatenate risulta $\zeta_m = 1$, valore che soddisfa la equazione generale (XVII) ponendovi $\zeta_{i-1} = \zeta_i = \zeta_m$, mentre il diagramma circolare delle serie concatenate (fig. IX a fig. XII) illustra in forma elegantemente semplicissima le leggi del ritorno a regime.

Esso, in questo caso, risulta costituito da due soli cerchi γ_1 e γ_2 , simmetrici rispetto alla bisettrice degli assi, di centro

$$C_1 (\text{coord. } +\varrho_* \text{ e } -\varrho_*) \text{ e } C_2 (\text{coord. } -\varrho_* \text{ e } +\varrho_*)$$

e di raggio $\sqrt{\varrho_*^2 + 2}$; ed è chiaro, dalle figure, che le serie concatenate $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3 \dots$ ecc. tendono al valore della coordinata di K, e cioè al valore limite ζ_m , realizzando così il nuovo regime permanente.

Ma tale nuovo regime non può realizzarsi quando la manovra perturbatrice sia stata di chiusura completa, onde $\eta_* = 0$, $\varrho_* = 0$, e le (XVII) diventano:

$$(XVIII) \quad \left\{ \begin{array}{l} \zeta_*^2 + \zeta_1^2 - 2 = 0 \\ \zeta_1^2 + \zeta_2^2 - 2 = 0 \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

ed il carico oscilla indefinitamente fra i limiti ζ_m^2 e $2 - \zeta_m^2$.

I due cerchi γ_1 e γ_2 coincidono in tal caso in un unico circolo di centro O e raggio $\sqrt{2}$, di cui un punto di coordinate ζ_* e $\sqrt{2 - \zeta_*^2}$ individua i carichi limiti.

Tornando al caso generale e al sistema (XVII), possiamo, con metodo analogo a quello segnato nel riassunto delle Note II e III, investigare i di-

versi casi di leggi secondo cui ha luogo il ritorno a regime, scrivendo le (XVII) nella forma:

$$(XIX) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{2e_* - (\zeta_* + 1)}{2e_* + \zeta_1 + 1} = \frac{\zeta_1 - 1}{\zeta_* - 1} \\ \frac{2e_* - (\zeta_1 + 1)}{2e_* + \zeta_2 + 1} = \frac{\zeta_2 - 1}{\zeta_1 - 1} \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

analogamente affatto a quella delle (XII), riassunto Nota II.

I diversi casi che possono presentarsi, dipendono esclusivamente da segno del numeratore della 1^a (XIX).

1^o caso:

$$2e_* - (\zeta_* + 1) < 0 \quad o \quad e_* < \frac{1}{2}(\zeta_* + 1).$$

In questo caso è ovvio che, essendo i due membri della 1^a (XIX) di segno negativo, se si abbia

$$\zeta_* > 1, \quad \text{sarà} \quad \zeta_1 < 1 \quad (\text{fig. IX});$$

e se, invece,

$$\zeta_* < 1, \quad \text{sarà} \quad \zeta_1 > 1 \quad (\text{fig. X}).$$

In ambo le ipotesi il carico è dunque passato per il valore limite $\zeta_m^2 = 1$, in un certo istante della 1^a fase dopo l'arresto, e deve riprendere lo stesso valore $\zeta_m^2 = 1$ ad intervalli μ consecutivi a quell'istante.

Se ne conclude che il carico, in questo caso, è oscillatoriamente asintotico al valore di regime. Le figg. IX e X illustrano questo caso nelle due ipotesi $\zeta_* \leq 1$.

2^o caso:

$$2e_* - (\zeta_* + 1) = 0 \quad , \quad e_* = \frac{1}{2}(\zeta_* + 1).$$

In questo caso si ha, ovviamente,

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \dots = 1:$$

e cioè il carico raggiunge il valore di regime nel primo istante di ritmo intero dopo l'arresto, e lo mantiene nei successivi.

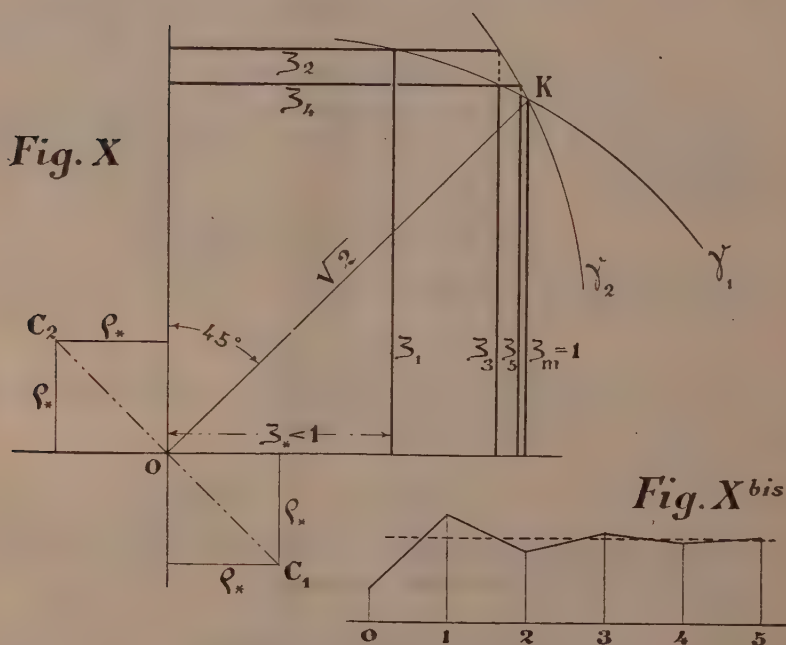
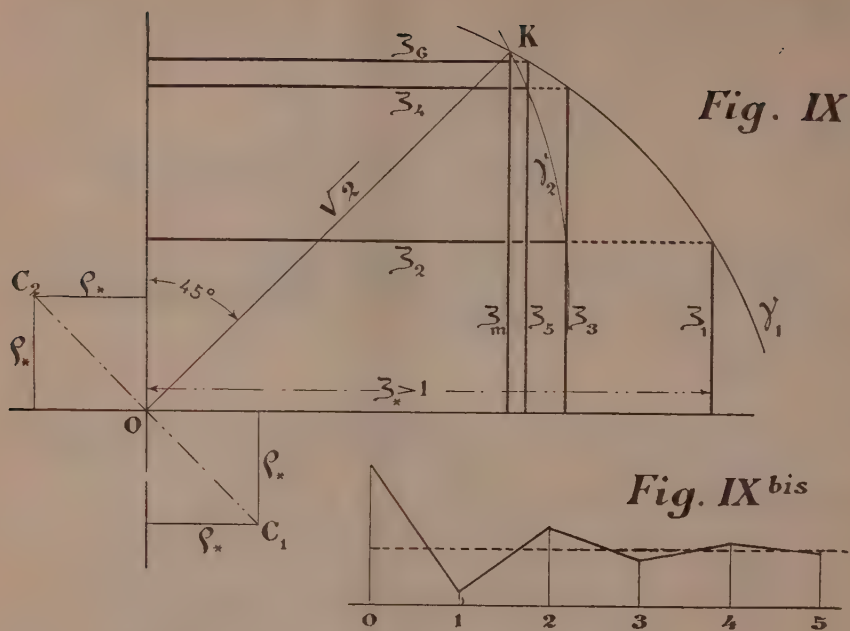
3^o caso:

$$2e_* - (\zeta_* + 1) > 0 \quad , \quad e_* > \frac{1}{2}(\zeta_* + 1).$$

In questo caso, i due membri della 1^a (XIX) sono di segno positivo; onde dalle successive (XIX) si conclude facilmente che:

$$\text{se } \zeta_* > 1, \quad \text{sarà} \quad \zeta_* > \zeta_1 > \zeta_2 > \dots > 1 \quad (\text{fig. XI});$$

$$\text{se } \zeta_* < 1, \quad \text{sarà} \quad \zeta_* < \zeta_1 < \zeta_2 < \dots < 1 \quad (\text{fig. XII});$$



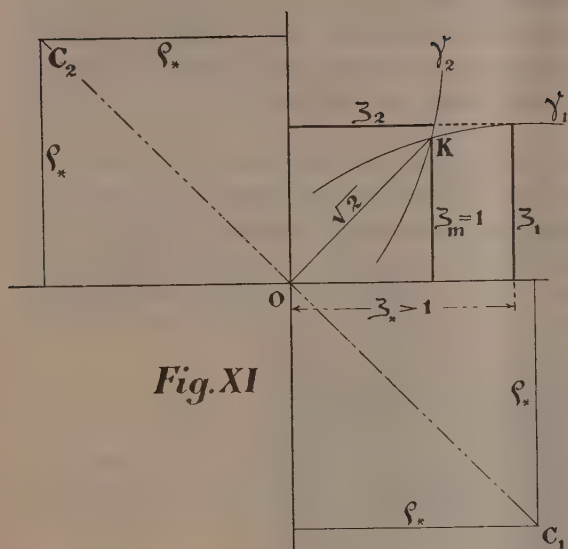


Fig. XI

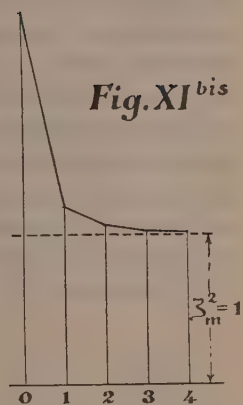


Fig. XI bis

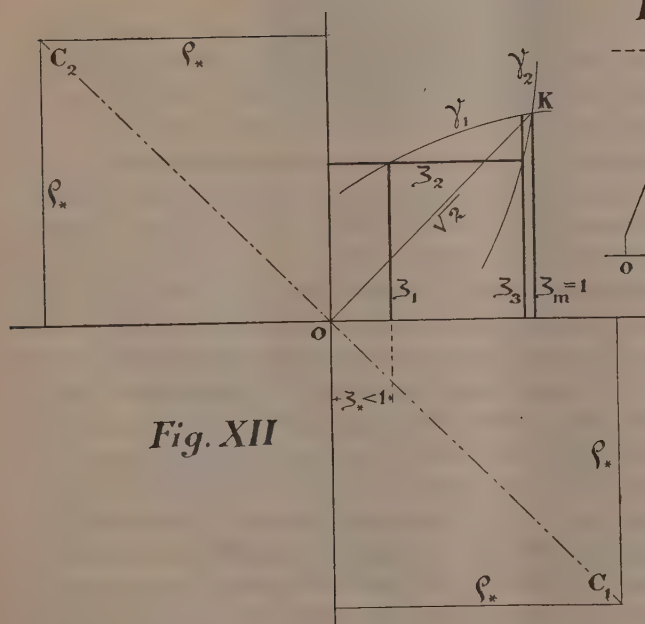


Fig. XII

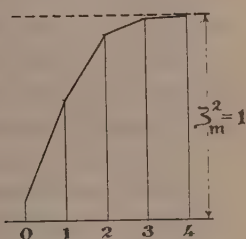


Fig. XII bis

e cioè in ambo le ipotesi il carico è semplicemente assintotico al valore di regime.

Gli enunciati, formole e diagrammi esibiti risolvono dunque, nella sua forma più generale ed in modo completo, il problema delle leggi e dei carichi di contraccolpo nel ritorno a regime; l'A. ne fa svariate applicazioni alla ricerca dei loro massimi o minimi numerici dopo manovre di chiusura o di apertura per diversi valori della caratteristica, e diversi valori della velocità di manovra.

L'A. determina più specialmente le condizioni per cui un carico di contraccolpo può diventare nullo o negativo o immaginario, rilevando che, quando esso sia negativo e inferiore alla pressione atmosferica, ovvero quando esso sia immaginario, hanno luogo discontinuità nella massa liquida, e cioè perturbazioni di carattere tale che i susseguenti fenomeni idrodinamici si sottraggono alle leggi delle serie concatenate espresse dal sistema di equazioni fondamentale (9).

Fisica. — *Sul fenomeno analogo a quello di Zeeman nel campo elettrico.* Nota di ANTONINO LO SURDO, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO.

Cercando di studiare l'effetto Doppler dovuto ai raggi positivi retrogradi, in prossimità del catodo, con un tubo obliquo rispetto all'asse del collimatore dello spettroscopio, avevo riconosciuto, già dall'estate scorsa, che le righe dell'idrogeno apparivano decomposte in parecchi elementi.

Più tardi ho trovato che il fenomeno si presenta ancora quando il tubo diventa perpendicolare al collimatore. Si trattava, dunque, di un fatto nuovo.

Il 4 dicembre scorso, nel numero 2301 della rivista *The Nature*, apparve una breve lettera del professore Stark, il quale annunciava di avere ottenuto nel campo elettrico un effetto analogo a quello di Zeeman; e facilmente potei persuadermi che il fenomeno da me prima osservato era identico a quello di Stark. In ogni tubo di scarica, nella regione precatodica, si trovano infatti realizzate le condizioni che lo Stark ha ottenuto con un artificio ingegnosissimo. La cosa riesce tanto meglio, quanto più stretto è il tubo, perchè allora la caduta di potenziale si verifica quasi per intero in uno spazio brevissimo.

Nelle mie esperienze ho adoperato sempre da ultimo un tubetto cilindrico di circa 4 mm. di diametro interno e di circa 20 cm. di lunghezza, fornito alle estremità di elettrodi a dischetto, che riempiono quasi completamente la sezione. Si eccitava il tubo con una batteria di piccoli accumulatori, e si regolava la pressione per modo che lo spazio precatodico risultasse di cm. 0,9; la intensità della corrente, per una differenza di potenziale

agli elettrodi di 6400 volt, risultava di 2,5 milliampères. Per l'analisi delle radiazioni mi servivo di uno spettrografo a quattro prismi usato già dal prof. Puccianti ⁽¹⁾, il quale spettrografo permette di ottenere ad un tempo una forte dispersione e una luminosità relativamente molto grande.

Il tubo veniva disposto parallelamente alla fenditura, e la immagine del fascio catodico era proiettata su di essa mediante una lente, di modo che in ogni punto di ciascuna riga concorrevano le radiazioni provenienti da una intera sezione normale; la riga, così, fa da asse delle distanze dal catodo.

Fra il tubo e la lente veniva interposto, analogamente a ciò che ha fatto lo Stark ⁽²⁾, un prisma birifrangente, con la sezione principale così orientata che su la fenditura si formassero due immagini nettamente separate, la più alta costituita da vibrazioni verticali (parallele cioè al campo elettrico), la più bassa da vibrazioni orizzontali.



La esposizione delle prove durava da una a due ore; ed in questo tempo mantenevo, con buona approssimazione, le condizioni iniziali, regolando la pressione del gas nel tubo.

Ho eseguito delle prove per le righe H_β e H_γ dell'idrogeno: la dispersione risultava di 15,0 unità Ångstrom per mm. in prossimità della H_β , e di 7,5 per la H_γ . Dalle fotografie risulta nettamente che ognuna di queste righe è scomposta in cinque elementi: i due esterni con vibrazioni parallele al campo, i tre interni con vibrazioni perpendicolari.

Nella figura è riprodotta una di tali prove, ingrandita circa due volte.

La scomposizione delle righe spettrali per effetto del campo elettrico potrebbe permettere lo studio della distribuzione di esso davanti al catodo, se si prescinde da qualsiasi altra azione.

Occorre però conoscere la legge che lega la variazione della frequenza della luce nelle componenti estreme alla intensità del campo. Lo Stark, in

⁽¹⁾ L. Puccianti, Mem. Soc. Spettroscopisti 33, pag. 133, an. 1904.

⁽²⁾ J. Stark, Sitz. Ber. der K. Preuss. Ak. der Wiss., 47, pag. 932, 1913.

base ai primi risultati delle sue ricerche, crede di poter concludere che, in prima approssimazione, questo scarto sia proporzionale alla intensità del campo. Ammettendo detta proporzionalità, la riga spostata ci darebbe senza altro il diagramma del campo elettrico, poichè, come si è detto, risulta proiettata sulla fenditura l'immagine del fascio catodico. L'asse delle distanze dal catodo coincide quindi con la riga non scomposta; e l'altro asse, perpendicolare al primo, è quello del campo.

L'area compresa fra l'asse delle ordinate, quello delle ascisse e la curva, rappresenta la differenza di potenziale fra il catodo e l'estremo dello spazio oscuro. Nel caso nostro la differenza totale fra gli elettrodi era di 6400 volt, e quindi quella utile doveva risultare minore. Ma anche ammettendo un tal valore per la caduta catodica, il campo deve essere inferiore al doppio del valor medio, che risulta di $6400/0,9$, essendo, come si è detto, di cm. 0,9 la lunghezza dello spazio precatodico, inferiore dunque a 14200 volt circa per cm.

Con un campo così intenso io ottengo scomposizioni corrispondenti a 6,0 U. Å. per la $H\beta$, e 8,2 per la $H\gamma$ fra le componenti esterne; lo Stark trova invece, rispettivamente, 3,6 e 5,2 con un campo di 13000 volt per cm. Per la $H\beta$ il rapporto fra lo scarto ed il campo, che lo Stark trova essere $2,7 \cdot 10^{-4}$, nel caso mio risulterebbe $4,0 \cdot 10^{-4}$ Ångstrom/Volt.

Meteorologia. — *Nevosità relativa e frequenza relativa della neve nelle Alpi settentrionali.* Nota di V. MONTI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

Le Alpi svizzere e quelle austriache, per la copia e la regolarità dei dati che se ne hanno sulla neve, si prestano assai bene a una ricerca sulle variazioni che questa presenta in montagna.

Io ho già altrove rilevato come per uno studio d'insieme non sia opportuno il fondarsi sulle *nevosità assolute* delle singole stazioni meteoriche, per la forte influenza esercitata su tale elemento dalla varia distribuzione dei bacini più o meno piovosi. Per la stessa ragione mi asterrò dal prendere in considerazione la *frequenza assoluta della neve*, cioè il numero medio normale annuo dei giorni in cui in una stazione cade la neve. Meglio si presta la considerazione della *nevosità relativa* e della *frequenza relativa della neve*. Chiamo col primo nome il rapporto R tra le quantità, espresse in mm. d'acqua, medie normali annue di neve e di precipitazione qualsiasi cadenti in una certa stazione; col secondo il rapporto F tra la media normale annua dei giorni nevosi (esclusivamente nevosi o nevoso-piovosi) e quella dei giorni di precipitazione qualsiasi. Di questi due rapporti R è certo il più interessante; F è quello che si fonda su osservazioni più facili e su cui si hanno dati più numerosi e sicuri.

Per R la climatologia svizzera ha fornito da parecchio tempo i valori per un discreto numero di stazioni, scaglionate ad altitudini diverse, tra quella comune a Lugano e Basilea e quella del Sântis. I meteorologi dell'ufficio centrale Svizzero hanno costruito in proposito un diagramma rappresentante l'andamento di R in funzione dell'altitudine H. L'aspetto non ne è diverso da quello dei consimili diagrammi precedentemente costruiti da Hellmann pei monti della Sassonia e del Baden. Dal livello di circa 1400 m. sul mare in su, il diagramma Svizzero corre sensibilmente rettilineo. Per questa parte io ho calcolato, col metodo dei minimi quadrati, un'equazione lineare del tipo

$$100 R = a + b H.$$

a è risultato di valore trascurabile; b , essendo H espresso in m., è venuto pari a 0,03. Vedansi nel quadro seguente i fondamenti e i risultati del calcolo.

LOCALITÀ	H	100 R oss.	100 R calc.	Δ	LOCALITÀ	H	100 R oss.	100 R calc.	Δ
Andermatt	1446	50	43	+ 7	Grimsel	1874	71	56	+ 15
Spluga	1470	81	44	— 13	Sempione	2000	62	60	+ 2
Davos.	1560	40	47	— 7	Bernardino	2073	55	62	— 7
Grächen	1629	46	49	— 3	Gottardo.	2100	58	63	— 5
Bervers	1713	40	51	— 11	Gr. S. Bernardo .	2476	67	74	— 7
Sils-Maria	1810	42	54	— 12	Sântis.	2500	72	75	— 3

Nel secondo quadro, che segue, metto a raffronto i valori di 100 R della maggior parte delle stazioni considerate nel diagramma di Maurer, coi relativi valori di 100 F da me calcolati sui dati della climatologia elvetica.

	H	100 F	100 R
Lugano.	276	10	5
Ginevra.	405	14	6
Altdorf.	452	18	9
Lucerna	453	18	9.5
Zurigo	480	22	11
Elm.	960	38	29
Engelberg.	1018	37	27
Platta	1378	44	34
Andermatt.	1446	49	50
Davos	1560	51	40
Grächen	1629	46	46
Bervers	1713	48	40
Sils-Maria.	1810	49	42
Bernardino.	2073	57	55
Gr. S. Bernardo	2476	76	67

Benchè per R e per F non si abbia identità del periodo d'osservazione, risulta però di qui un fatto così generale che non può dipendere da tale diversità. F' è, in generale, maggiore di R. Ciò, com'è facile vedere, mostra che la media della precipitazione qualsiasi cadente in un giorno è superiore a quella della neve cadente in un giorno esclusivamente nevoso o nevoso-piovoso. Col crescere di H, la precipitazione tende alla forma esclusivamente nevosa; F' ed R tendono ad 1 e si avvicinano, come il quadro ultimo mostra per le stazioni più elevate.

Provando a rappresentare con diagrammi l'andamento di F in funzione di H per le diverse regioni alpine, svizzere ed austriache, constatai che i diagrammi venivano sensibilmente rettilinei. Calcolai perciò le relative equazioni lineari del tipo

$$100 F = a + b H$$

col metodo dei minimi quadrati, trovando per a e per b i valori seguenti:

	a	b
1. Zona pianeggiante a nord delle Alpi. . .	1.8	0.036
2. Grigioni e sottostante valle del Reno . .	8.4	0.027
3. Valli della Reuss e dell'Aar	4.7	0.031
4. Engadina	1.2	0.027
5. Vallese	— 0.6	0.030
6. Canton Ticino	2.5	0.027
7. Vorarlberg	7.1	0.031
8. Tirolo	13.7	0.020
9. Trentino	3.2	0.023

I valori di a sono, è appena necessario il notarlo, sprovvisti di significato fisico. I gradienti verticali b sono assai prossimi a quello di 100 R, e non mostrano grandi differenze tra l'uno e l'altro versante alpino.

La tabella seguente contiene i fondamenti e i risultati del calcolo:

LOCALITÀ	H	100 F oss.	100 F calc.	Δ	LOCALITÀ	H	100 F oss.	100 F calc.	Δ	LOCALITÀ	H	100 F oss.	100 F calc.	Δ
1.										7.				
Olten	395	16	16	0	Lucerna	453	18	18	0	Bregenz	410	20	20	0
Aarau	400	19	16	+ 3	Glarus	480	23	19	+ 4	Feldkirch	457	21	21	0
Ginevra	405	14	16	- 2	Thun	565	17	22	+ 5	Bludenz	585	26	25	+ 1
Frauenfeld	420	19	17	+ 2	Einsiedeln	910	37	33	+ 4	Gaschurn	964	37	37	0
Kreuzlingen	425	17	17	0	Elm	960	38	34	+ 4	Langen	1220	45	45	0
Winterthur	445	19	18	+ 1	Engelberg	1018	37	36	+ 1					
Lucerna	453	18	18	0	Guttannen	1055	40	37	+ 3	8.				
Zurigo	453	18	18	0	Oberberg	1126	37	39	- 2	Rotholz	536	22	24	- 2
Neuchâtel	480	22	19	+ 3	Beatenberg	1148	36	40	- 4	Innsbruck	600	24	26	- 2
Muri	487	17	20	- 3	Andermatt	1446	49	50	- 1	Kitzbühel	737	33	38	- 5
Losanna	553	16	21	- 5						Landeck	810	29	30	+ 1
Berna	572	20	22	- 2	4.					St. Anton	1280	40	39	+ 1
Wald	621	25	24	+ 1	Schuls	1243	34	35	- 1	Hall-Salzburg	1490	46	44	+ 2
Ebnat	649	27	25	+ 2	Bevers	1713	48	47	+ 1	Vent	1880	49	51	- 2
St. Gallen	680	29	26	+ 3	Sils-Maria	1810	49	50	- 1					
Affoltern	797	30	30	0						9.				
										Riva	89	4	5	- 1
2.										Ala	125	7	6	+ 1
Altstätten	470	20	21	- 1						Trento	210	8	8	0
Sargans	507	21	22	- 1						S. Michele	230	10	8	+ 2
Reichenau	604	27	25	+ 2						Bolzano-Gries	290	12	10	+ 2
Wildhaus	1110	39	38	+ 1						Bressanone	580	16	17	- 1
Platta	1378	44	45	- 1						S. Lorenzo	600	13	17	- 4
Davos	1560	51	50	+ 1						Berghof	660	13	24	- 11
										Cavalese	895	30	24	+ 6
3.										Gossensass	1070	34	28	+ 6
Gersau	442	18	18	0						Oberbozen	1166	38	30	+ 8
Altdorf	452	18	18	0						Mariberg	1320	32	34	- 2
										Peio	1580	39	40	- 1

Mineralogia. — *La montmorillonite nelle granuliti di Cala Francese (Isola della Maddalena).* Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Nel febbraio passato il gentilissimo signor Carlo Zanat, assistente presso la Società « Esportazione graniti sardi » di Cala Francese, mi mandava, per mezzo della posta in un cilindretto di latta, alcuni frammenti di una bella sostanza rosea, trovata da lui per la prima volta in piccola borsa o macchia nel fare il taglio di una massa di quelle splendide granuliti, anche col desiderio di saperne qualcosa sulla sua composizione.

Me ne occupai subito, e dopo un esame sommario delle principali proprietà fisiche e chimiche, che grossolanamente mi dicevano essere la sostanza un silicato idrato di allumina con ferro, magnesia ed alcali e colla presenza probabile anche della calce, scriveva all'egregio uomo, che me ne aveva fatto l'invio, trattarsi di una *montmorillonite*, somigliante a quella di Montmorillon di Francia, e che si presentava per la prima volta fra le sostanze minerali di Sardegna.

Devo aggiungere che lo stesso signor Zanat nel mese di luglio mi faceva un secondo invio di pochi altri frammenti della medesima sostanza, derivanti dallo stesso taglio, che io grossolanamente aveva potuto vedere ed esaminare il giorno 3 giugno e che mi permette di darne breve cenno. La piccola macchia o borsa, somministrante la nuova sostanza, si trova all'alto di un bel taglio della lunghezza approssimativa di m. 30 e dell'altezza visibile di m. 5, che quindi fa vedere da una parte e dall'altra quelle superbe granuliti tappezzate dalla grafite ⁽¹⁾ con piriti per una superficie di circa 150 metri quadrati.

La sostanza, che presentasi di un bellissimo color roseo di pesca nella sua parte più pura, va sbiadendo il delicato colore in roseo pallido fino a divenire quasi bianco, però un po' sporco, perdendo anche la sua struttura omogenea, compatta e divenendo come granulosa ed assumendo via via frammenti di cristalli di epidoto verde pallido e talvolta anche qualche cristallo definito. In taluni punti man mano che sbiadisce il bel roseo e la sostanza si va facendo biancastra, divenendo alquanto granulosa, lascia vedere macchiette o chiazze gialle, generalmente pulverulente, portanti alle volte accanto dei frammentini di epidoto, forse derivando dalla decomposizione di tale

⁽¹⁾ *Le specie minerali finora trovate nelle granuliti di Cala Francese all'isola della Maddalena.* R. Accademia dei Lincei. Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali. Serie 5ª, vol. IX, Roma, 1913, pag. 26.

specie minerale: devo ricordare ancora certe chiazze verdi oscure, che qua e là compariscono, sebbene più raramente, e che di primo acchito sembrano nere, presentando una lucentezza quasi resinosa, inclinata alla perlacea, quando compariscono un po' grandicelle, con tessitura bacillare, quasi come fossero fascetti di epidoto di color molto oscuro, oppure anche in qualche punto quasi lamellare a guisa di un minerale cloritico, con lucentezza debolmente perlacea, ma sarà difficile venire alla determinazione di queste macchiette o chiazze per la pochissima quantità di sostanza, offerta nel piccolo nucleo, da me attribuito, come dissi sopra, alla *montmorillonite*.

La nostra sostanza è untuosa al tatto, è in generale allappante alla lingua, è molto tenera, perchè dovunque si scalfisce coll'unghia, ma non molle; ha debole lucentezza resinosa, che si fa vivissima e quasi vitrea, dove appare più compatta, e quasi si direbbe sfaldabile, mostrando strie parallele, identiche a quelle che si osservano nelle strie di geminazione di alcuni feldispati. Si rammollisce nell'acqua, spappolandosi quasi completamente, lasciando solo dei nuclei centrali lenticolari ed irregolari, che assai difficilmente arrivano a spappolarsi, anche lasciandoli a lungo nell'acqua stessa.

Nel tubo chiuso la sostanza perde molta acqua e cangia il suo bellissimo colore roseo pesca in biancastro, ma diviene così dura da quasi rigare il vetro. È infusibile al cannello ed insolubile negli acidi, tanto nitrico che cloridrico, come nell'acqua regia, ed anche nell'acido solforico, nel quale a caldo passa dal color roseo a quello un po' violaceo. Il peso specifico, calcolato dal collega prof. Guglielmo sopra un grammo abbondante di sostanza alla temperatura di 14° C., sarebbe di 2,027 coll'aggiunta che il peso dell'acqua spostata prima dell'ebollizione era di gr. 0,5565 e dopo di gr. 0,5520.

Il dott. Lucchi, che, fatta l'analisi qualitativa, procedette poi a quella quantitativa sopra gr. 1,819 di sostanza, avrebbe ottenuto una volta il peso specifico eguale a 2,10 alla temperatura di 15° C., ed in altra pesata, colla raccomandazione di calcolare la terza decimale, m'avrebbe dato 2,133, sempre alla stessa temperatura di 15° C.: tutti e due questi pesi, e specialmente l'ultimo, sono più forti di quello dato superiormente in 2,027, che riterremo perciò come il vero peso specifico della nostra sostanza.

Evidentemente questo nostro silicato amorfo deriva dalla decomposizione di qualcuno dei feldispati di quelle superbe granuliti, rappresentando una delle varie argille, che assimiliamo pel caso nostro alla *montmorillonite* di Francia, descritta dal Dana ⁽¹⁾, ricordata dal Lacroix ⁽²⁾, dall'Hintze ⁽³⁾, dal Lapparent ⁽⁴⁾ ed in quasi tutti i trattati di mineralogia. In prima linea fra

(¹) *The System of Mineralogy*. New York, 1893, pag. 690.

(²) *Minéralogie de la France et des ses colonies*. Paris, 1893, vol. I, pag. 480 e Paris 1910, vol. IV, pag. 749.

(³) *Handbuch der Mineralogie*. Leipzig, 1897, pag. 1829.

(⁴) *Cours de Minéralogie*. Paris, 1884, pag. 396.

le argille sono a ricordarsi il *caolino*, che abbiamo trovato anche a Cala Francese ⁽¹⁾, in via secondaria l'*alloysite*, pure in Sardegna, di color bianco nel vulcanico antico della parte superiore della provincia di Sassari e l'*allofane*, che come *jaloallofane cupro-zincifero*, di un bellissimo bleu di cielo, ci è dato dal classico giacimento metallifero di Rosas nel Sulcis.

Alla *montmorillonite* rosea mineralogicamente si avvicinano e si uniscono anche per la loro composizione chimica la *confolensite* di Confoles nel dipartimento della Charente di un roseo più pallido, nonché la *dehnourite* di Millac presso Nontrose nella Dordogna, simile nel colore: vi sono ancora altri generi d'argille, ma di colori differenti, dei quali non crediamo qui opportuno di tenere conto, non credendo però inutile ricordare almeno l'*erinite* di Giant's Causeway in Irlanda (Erin) di color rosso giallognolo, avendo noi osservato molte macchiette o chiazze gialle ai limiti anche della nostra bella sostanza rosea, e tanto più che fra tutte le analisi di tali argille, come vedremo in seguito, è quella che più s'avvicina alla nostra, specialmente pel suo quantitativo in ferro, come per la sua lucentezza un po' resinosa, per la sua untuosità al tatto, per la sua infusibilità e pel suo imbiancamento nel tubo chiuso.

Ho già detto come, appena avuta la bella nuova sostanza di Cala Francese, me ne sia subito occupato per la sua determinazione, e come un primo esame qualitativo m'abbia tosto portato a concludere per un silicato idrato d'allumina con ferro, magnesia ed alcali, aggiungendo molto probabilmente la presenza della calce, che il chimico non aveva trovato nella sua analisi iniziale. Mi sembrava infatti impossibile la sua mancanza, avendo già fatto rilevare ⁽²⁾ come a Cala Francese, in quelle magnifiche granuliti, che ho proclamato come le migliori fra tutte le granuliti finora conosciute, comprese anche le tanto superbe rocce di Baveno, erano prevalenti i feldispati basici di *Ca* e di *Na* sopra i feldispati acidi, anche per la eccezionale presenza, nelle stesse rocce granitoidi, della mica muscovite.

E qui mi sia permesso deplorare come la più grande parte, anche dei nostri chimici, consumi oggi le sue energie nella chimica organica, lasciando quasi assolutamente da parte quella inorganica, per la quale invece la Sardegna avrebbe tanto bisogno: infatti, solo per difetto di analisi rigorose e di controllo i famosi vanadati di Bena ^(d) e Padru presso Ozieri sono rimasti ancora in sospenso; e fermandoci anche solo nel campo di Cala Francese, la bella mica nera in larghe lamine di quelle pegmatiti, pel momento, ho dovuto accontentarmi di chiamarla come una varietà di *lepidomelano* ⁽³⁾, aspettando il chimico che coscienziosamente e scrupolosamente ne faccia la sua analisi chimica esatta ed anche quella spettroscopica, come aspetta tali

⁽¹⁾ Lavoro citato, pag. 38.

⁽²⁾ Lavoro citato, pag. 415 (17 dell'estratto).

⁽³⁾ Lavoro citato, pag. 418 (20 dell'estratto).

analisi pure il famoso pigmento rosso ⁽¹⁾, rimasto pur troppo in sospenso per la enorme perdita alla calcinazione, sebbene per quest'ultimo potrei cominciare oggi a riempire in parte la lacuna, essendo arrivato a qualche nuovo risultato, che mi riservo però di far conoscere più tardi, quando potrò ag- giungere qualche cosa di più completo.

Per la presenza del calcio, che mi sembrava impossibile avesse a man- care nella nostra sostanza, mi rivolsi al signor Emilio Sernagiotto, distinto giovane laureando in chimica, pregandolo lo ricercasse coll'esame spettro- scopico, che infatti glielo svelava nettamente. Ed a rendere a lui tributo di riconoscenza, mi piace qui far breve cenno del suo procedimento.

L'apparecchio da lui usato è lo spettroscopio a due prismi sistema Du Bosque, di proprietà del Laboratorio di chimica di questo R. Istituto tecnico. Come ho detto, ha due prismi ed una dispersione tale che permette di fissare in modo non dubbio le righe principali dei varî elementi più importanti, ed è munito di scala fotografica. Ha fatto la graduazione dell'apparecchio fissando la posizione delle righe degli elementi più importanti (Li, K, Na, Rh, Cs, Ca, Ba, Sr, Tl, ecc.) e riportandone la posizione e la relativa lun- ghezza d'onda sopra un sistema di assi coordinati, tracciati su carta milli- metrata, riunendo poi con una curva le quote fissate per le varie righe.

La sorgente luminosa era data da tubi di Delachanal e Mermet, in cui poneva le soluzioni da esaminare, facendo poi scoccare alla superficie di queste una scintilla di circa 3 mm., data da un forte rocchetto, alimentato da una grossa pila termoelettrica di Gulcher (4 amp., 3 1/2 volt). La solu- zione cloridrica della sostanza esaminata dà le righe qui sotto riportate:

Divisione della scala	127,5	129	147,5	150	223	224,5	225	438,5
λ	620,2	618,1	593,3	589,5	518,3	517,2	516,7	422,6
Elemento	Ca	Ca	Ca	Na	Mg	Mg	Mg	Ca

tutte ben nette e coincidenti in modo perfetto con quelle segnate sulla scala da lui tracciata, e controllate singolarmente cogli spettri ottenuti dagli ele- menti, dei quali ammetteva la presenza.

Dato che la prova fatta in bianco per i reattivi usati non dava alcuna delle righe osservate, concludeva ammettendo per certa nel campione esa- minato la presenza del calcio e del magnesio.

La scala ha una graduazione tale che tenendo la prima riga del sodio alla divisione 150, si ha la riga del tallio al 202. Si comprende facilmente che, dati i mezzi usati, ed il fatto che si trattava di un esame sommario, non possiamo escludere la presenza di altri elementi nella nostra sostanza.

Accertata così la presenza del calcio, ho fatto procedere il dott. Lucchi ad una seconda analisi, che, a dir vero, non mi persuase, sia per l'enorme

(1) Lavoro citato, pag. 419 (21 e seguente dell'estratto).

quantità di ferro trovata, sia per la quota purtroppo alta anche pei metalli alcalini, che mi dava riuniti, come ancora per la perdita, che presentava la sostanza alla calcinazione, la quale pure mi sembrava troppo forte. Desiderando altresì essere accertato sulla presenza o sulla mancanza, nella nostra *montmorillonite*, dell'acido fosforico, del cloro, del manganese, del cobalto, del nichelio, ecc., presenti in tale specie minerale di altri paesi, diedi a lui nuova sostanza in esame.

Dopo alcune settimane, rispondendomi negativamente per quegli elementi, mi presentava una nuova analisi, che di pochissimo variava nei risultati dalla precedente, conservando invariata la quota pel ferro, approssimandosi alla precedente la perdita alla calcinazione, con diminuzione però nel quantitativo pegli alcali, che mi dava separati. Restando quindi sempre qualche dubbio, gli facevo ripetere l'analisi, che mi dava finalmente l'11 novembre coi seguenti risultati:

Si O ₂	42,12
Al ₂ O ₃	21,98
Fe ₂ O ₃	5,90
Ca O	0,84
Mg O	1,88
Na ₂ O	2,77
K ₂ O	0,42
Perdita alla calcinazione . .	22,37
	<hr/>
	98,28

aggiungendo: *rispetto alla perdita di calcinazione, faccio osservare che la sostanza, tenuta in stufa ad acqua a 100°, fino a costanza di peso, dette una percentuale di 20,12. Volendo meglio assicurarmi di tale determinazione, adoperai una stufa a secco, in cui portai la sostanza fino alla temperatura di 130°, ottenendo in tal caso, a costanza di peso, una perdita di calcinazione di 22,37. Anche in questo caso non osservai altro fenomeno che il passaggio del color roseo della sostanza a quello biancastro.*

Secondo questi dati, la nostra *montmorillonite* sarebbe, più di tutte le *montmorilloniti* francesi e di quelle di altre località colle specie anche affini, di cui si hanno le analisi nel Dana ⁽¹⁾ e nel Lacroix ⁽²⁾, ricca in ferro, fatta eccezione per l'*erinite* d'Irlanda, che arriverebbe a 6,36 di [FeO: inoltre sarebbe più ricca di tutte in alcali, predominando la soda sulla potassa; ma però più povera di quasi tutte in acqua, come una delle più povere in calce.

⁽¹⁾ *The System of mineralogy*. New York, 1893, pag. 690.

⁽²⁾ *Mineralogia della Francia e delle sue colonie*. Tomo I, Parigi, 1893, pag. 481.

Alle differenze notate nella nostra *montmorillonite* su quelle, per le quali il Dana dà le analisi, e le altre del Lacroix, dobbiamo anche aggiungere che la nostra è la meno acida di tutte le *montmorilloniti* finora conosciute, comprese pure le specie affini.

Mentre stavo occupandomi della nostra nuova sostanza, è uscito nell'aprile passato il n. 3 del « Bollettino della Società francese di mineralogia », contenente, da pag. 111 a pag. 113, un'analisi del signor colonnello Azéma, della *montmorillonite* di Bordes, quella *montmorillonite* che troviamo ricordata nel gruppo delle argille dal Lacroix ⁽¹⁾ con questo parole: *Je dois au docteur Bobillot la communication d'une montmorillonite rose, trouvée à 25 m. de la surface du sol au cours du creusement d'un puits à Bordes en la Trémouille (Vienne). Elle constitue un lit d'un mètre d'épaisseur dans des graviers récents.*

Da quanto si legge in quel Bollettino, le proprietà fisiche della *montmorillonite* di Bordes sono identiche a quelle del minerale di Montmorillon ed al nostro di Cala Francese, cioè essa è untuosa al tatto, tenera, facile a tagliarsi in trucioli molto sottili, stemperantesi nell'acqua, dapprima in piccoli frammenti, poi in una pasta: è allappante alla lingua, e possiede l'odore caratteristico dell'argilla umida: la sua durezza è 1; il suo peso specifico però è parecchio inferiore a quello della nostra, essendo eguale ad 1,73: l'autore aggiunge che la sua colorazione ocrosa è dovuta alla presenza del sesquiossido di ferro, mentre la rosea sarebbe dovuta al cobalto ed al manganese, che il mio chimico non ha trovato nella nostra di Cala Francese.

Non credo inutile di riportare qui l'analisi data dal signor colonnello Azéma, mettendovi accanto, come fa l'autore francese, quella di un'argilla comune:

	Montmorillonite	Argilla comune
Si O ₂	59,57 . . .	59,00
Al ₂ O ₃	22,83 . . .	18,62
Fe ₂ O ₃	1,07 . . .	11,39
Co O + Mn O + Ni O . .	tracce . . .	—
Mg O	3,82 . . .	1,04
Ca O	2,21 . . .	1,04
K ₂ O	— . . .	2,38
Na ₂ O	— . . .	0,13
H ₂ O	10,46 . . .	6,45
	<hr/> 99,96	<hr/> 100,05

Questa *montmorillonite* sarebbe la più povera in acqua di tutte le *montmorilloniti* conosciute. L'autore fa seguire queste sue analisi da questa interessante conclusione: essere probabile che la formola delle *montmorilloniti* $H_2 Al_2 Si_4 O_{12} + n aq.$ data dal Lechatelier, si applichi egualmente alla *montmorillonite* di Bordes.

(1) Opera citata, tome IV, Parigi 1910, pag. 749.

Chimica. — *Sistema anidride solforosa-canfora* ⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e L. GRASSI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Fin dal 1848 Bineau ⁽²⁾ ha trovato che la canfora assorbe copiosamente e con rapidità l'anidride solforosa, dando origine ad un liquido incolore, che abbandonato a sè in contatto dell'aria, torna a svolgere più o meno lentamente il gas solforoso, lasciando per residuo la canfora inalterata.

Bineau, ha stabilito che all'ordinaria temperatura la canfora può sciogliersi fino all'elevato rapporto in peso di 4 p. di canfora per 1 p. di SO², ma, come era naturale, dati i mezzi e le cognizioni dell'epoca, egli non poté nulla concludere intorno alla natura di tale soluzione.

Considerato a sè il fenomeno di solubilità in questione non presenta in verità un interesse speciale, sia per il fatto che esistono tanti altri esempi analoghi ad esso, sia perchè la stessa anidride solforosa possiede un potere solvente molto esteso per le più svariate sostanze organiche ed inorganiche, come hanno provato nelle loro classiche ricerche Walden ⁽³⁾ ed il suo allievo Centnerszwer.

Va però rammentato che nel 1881 Schulze ⁽⁴⁾ ha osservato che la canfora agevola in modo rilevantissimo la combinazione dell'anidride solforosa col cloro, che da sola sappiamo avvenire in maniera limitatissima specialmente alla luce diffusa ⁽⁵⁾.

È superfluo ricordare a tale proposito che, anche oggi, la preparazione del cloruro di solforile viene generalmente effettuata per l'appunto con l'aiuto della canfora, seguendo cioè il metodo per primo indicato da Schulze.

Rammentiamo soltanto in linea generale che secondo questo metodo, sopra una certa quantità di canfora ⁽⁶⁾ si invia, raffreddando esternamente con ghiaccio, una corrente di gas solforoso, fino a completa liquefazione di quella, e quindi una corrente di cloro. Proseguendo l'invio simultaneo e regolato dei due gas si giungono ad avere rapidamente delle quantità note-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma. Un sunto preliminare di questa Nota trovasi stampato nel fascicolo 9 dei Rendic. della Soc. Chim. Italiana, pubblicato il 7 agosto 1913.

⁽²⁾ Annales de Chimie et phis. (8), 24, 326 (1848).

⁽³⁾ Berichte, 32, 2862 (1899); Zeitschr. physik. Chem. 39, 513 (1902).

⁽⁴⁾ Journ. f. prakt. Chemie, 23, 351; 24, 168 (1881).

⁽⁵⁾ Per il sistema SO²-Cl², vedi: Smits e de Mooy, C. B. 1910 (2) 1112; Trautz, Z. f. Elektr., 14, 271, 534 (1908); Tetta Polak-van der Goot. Z. f. Phys., 84, 419 (1913).

⁽⁶⁾ Secondo Schulze l'azione catalitica della canfora cessa soltanto quando si è formato tanto SO²Cl² da oltrepassare il rapporto di 1 p. di canfora per 100 p. di SO²Cl².

voli di cloruro di solforile che si separa poi per distillazione, mentre la canfora rimane inalterata nel recipiente.

L'azione della canfora può esercitarsi rapidamente anche a temperature molto basse ⁽¹⁾. Se un miscuglio liquido di cloro e di anidride solforosa, raffreddato a -80° si addiziona infatti di una piccola quantità di canfora (0,5-1 % in peso), dopo dieci minuti non solo il colore giallo di esso scompare del tutto, ma il liquido solidifica parzialmente in seguito alla formazione del cloruro di solforile (p. f. -54°).

Si è fin qui ritenuto che la canfora eserciti in tale processo una pura azione catalitica, agendo cioè solamente di presenza nell'accelerare grandemente la combinazione del gas solforoso col cloro.

Non era pertanto fuori di luogo di indagare se fra l'anidride solforosa e la canfora fosse invece nel caso speciale intervenuta la formazione di uno o più composti che in presenza del cloro avrebbero poi potuto esercitare la loro influenza sulla preparazione del cloruro di solforile.

Il sistema SO_2 -canfora, per questo riflesso pratico si eleva quindi per interesse al disopra di tanti altri che la stessa anidride solforosa può formare con numerose sostanze organiche. Guidati da tali criterij abbiamo compiuto lo studio termico del sistema suddetto.

Con l'anidride solforosa proveniente da una bomba del commercio, si preparò anzitutto una certa quantità di bisolfito sodico cristallizzato; da quest'ultimo si rigenerava il gas solforoso facendovi opportunamente agire a temperatura ordinaria l'acido solforico concentrato. Il gas seccato attraverso acido solforico ed anidride fosforica, si condensava in un robusto recipiente di vetro, le cui due aperture erano munite di rubinetti a perfetta tenuta: tale recipiente veniva raffreddato esternamente con acetone e neve carbonica. L'anidride solforosa così ottenuta, fu purificata per distillazione frazionata, trascurando specialmente l'ultima porzione, ed avendo cura che la temperatura del bagno refrigerante, entro cui era immerso il recipiente collettore, si mantenesse intorno a -12° , cioè poco al disotto del punto di ebollizione di questo gas alla pressione ordinaria.

Così purificata, l'anidride solforosa solidificava completamente a -76° . Rammentiamo che nel recente e molto accurato lavoro di Tetta Polak-van der Goot (loc. cit.) si dà per l'anidride solforosa il p. di f. $-75^{\circ},1$.

La canfora da noi adoperata era di provenienza delle privative giapponesi: fondeva a $+178^{\circ}$ e sublimava non lasciando alcun residuo.

Per la determinazione dei punti di congelamento a basse temperature, abbiamo fatto tesoro delle indicazioni che hanno in proposito accumulato Beckmann ⁽²⁾ e Walden ⁽³⁾. Nel nostro caso non erano pertanto necessarie

⁽¹⁾ Tetta Polak-van der Goot (loc. cit.).

⁽²⁾ Z. f. Physik. chemie, 60, 393 (1907).

⁽³⁾ Z. f. Physik. chemie 39, 513 (1902). — Centnerszwer, Z. f. Physik chemie, 46, 472 (1903).

tutte le precauzioni grandissime prese da Walden (loc. cit.) per determinare la conducibilità elettrica delle soluzioni di vari sali in anidride solforosa liquida: una traccia anche minima di umidità che in quest'ultimo caso avrebbe prodotto un effetto molto marcato, nelle nostre ricerche non portava che un riflesso trascurabile.

L'apparecchio da noi usato e le precauzioni messe in giuoco sono quelle dettate da Beckmann (loc. cit.) per lo studio termico a basse temperature dei composti che il cloro forma con lo zolfo, e che qui troviamo superfluo riportare. Abbiamo avuto cura che l'apparecchio da noi costruito, in effetti un tubo crioscopico con agitatore elettromagnetico di platino, fosse notevolmente alto per mantenere i quattro quinti del termometro ad isopentano immerso nel tubo stesso, in modo che la colonna termometrica rimanesse durante tutta l'esperienza dentro al tubo crioscopico. Questa disposizione era adottata per rendere trascurabili le correzioni termometriche.

Questo tubo veniva all'esterno raffreddato uniformemente immergendolo in un alto tubo cilindrico Dewar nel quale agiva la miscela acetone-neve carbonica.

La temperatura del bagno frigorifero si manteneva soltanto cinque o sei gradi al disotto della temperatura interna del tubo crioscopico.

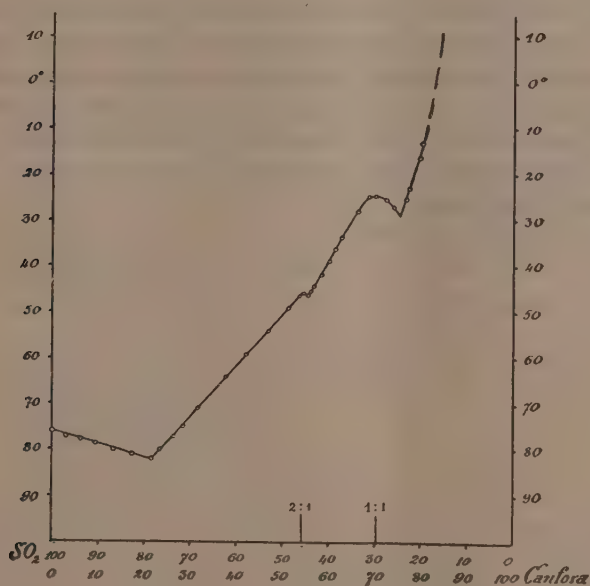
L'esattezza della scala del nostro termometro ad isopentano, oltre che dalla verifica dei punti di congelamento dell'acqua e del mercurio ($-38^{\circ}.9$) ci risultò anche dal fatto già accennato che noi abbiamo trovato per l'anidride solforosa un punto di fusione -76° vicinissimo a quello $-75^{\circ}.1$ determinato da Tetta Polak-van der Goot (con termometro a resistenza).

Le varie soluzioni di canfora nell'anidride solforosa liquida, da noi prese in esame, si conservavano limpidissime, dimostrando l'assenza di acqua che avrebbe prodotto, come abbiamo provato, un opacamento delle soluzioni, dovuto a lieve separazione di idrati di SO^2 .

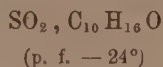
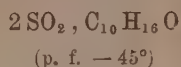
Non si ebbero a notare sensibili fenomeni di soprafusione: le letture termometriche venivano tuttavia ripetute almeno due volte ottenendo costantemente risultati concordanti. Il numero delle esperienze da noi eseguite è molto superiore a quello qui sotto ricordato, essendo stata nostra cura di controllare molto spesso con soluzioni nuove ed indipendenti le precedenti letture. Specialmente per quello che riguarda la formazione del composto fusibile a più bassa temperatura, il quale non compare con un gomito molto accentuato (vedi diagramma) abbiamo ripetuto numerose determinazioni con miscugli a concentrazioni di canfora pochissimo variabili.

Riportiamo qui sotto i risultati ottenuti ed il relativo diagramma.

SO ₂ %	Canfora %	Temperatura iniziale di solidificaz.	SO ₂ %	Canfora %	Temperatura iniziale di solidificaz.
100	0	— 76°	44,44	55,56	— 45
96,66	3,34	— 77	43,40	56,60	— 44
93,53	6,47	— 77,5	41,86	58,14	— 41,5
90,60	9,40	— 78,5	40,03	59,97	— 38,5
86,53	13,47	— 80	38,53	61,47	— 36
82,59	17,41	— 81	37,50	62,50	— 33,5
78,00	22,00	— 82	33,47	66,53	— 28
76,48	23,52	— 80	31,25	68,75	— 25
73,84	26,16	— 77	29,95	70,05	— 24,5
71,61	28,39	— 75	27,63	72,37	— 25,5
68,31	31,69	— 71	26,01	73,99	— 27
62,18	27,82	— 64	23,25	76,75	— 25
57,95	42,05	— 59	22,28	77,72	— 23
53,13	46,87	— 54	20,67	79,33	— 16
48,39	51,61	— 49	19,52	80,48	— 13
46,43	53,57	— 46
45,60	54,40	— 45,3
44,83	55,17	— 46	0	100	+ 178°



Dai dati ora riportati risulta provato che l'anidride solforosa può dare due composti con la canfora, corrispondenti ai rapporti molecolari:



il primo dei quali corrisponde alla composizione centesimale 54.29 di SO_2 e 45.71 di canfora, ed il secondo a quella 29,63 di SO_2 e 70,37 di canfora.

Dal lato della canfora il sistema non fu potuto proseguire oltre la concentrazione dell'80 %, dato che tale sostanza, anche all'ordinaria temperatura non si scioglie oltre questo rapporto nell'anidride solforosa, in accordo con quanto aveva già trovato Bineau (loc. cit.). Dopo tale concentrazione, abbiamo perciò tratteggiata per un breve spazio la curva di congelamento, ad indicare che questa dovrebbe salire fino al punto di fusione della canfora (+ 178°).

Riflettendo che la canfora nelle condizioni sperimentali che ci interessano non ha alcun potere assorbente, nè si altera di fronte al cloro, la rapida formazione del cloruro di solforile nel processo in questione è logicamente da attribuirsi all'azione che la canfora stessa esercita sull'anidride solforosa.

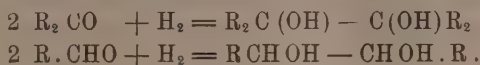
I nostri risultati portano a concludere che tale azione non sia di pura indole catalitica, ma sibbene con ogni probabilità connessa con la formazione dei due composti ora accennati.

Questa interpretazione sta del resto in accordo col fatto messo in rilievo dai chimici della Badische Anilin-u-Soda Fabrik ⁽¹⁾ secondo cui la preparazione del cloruro di solforile si effettua istantaneamente e con rendimento teorico allorchè, in vaso chiuso, raffreddando convenientemente, sul liquido canfora-anidride solforosa si fa pervenire una quantità calcolata di cloro liquido invece che gasoso, vale a dire si effettua la reazione in condizioni nelle quali i composti SO^2 -canfora da noi trovati hanno la massima facilità di formazione e quindi di reazione.

(¹) D. R. P. 138531 (1901) — C. B. 1903, I, 304.

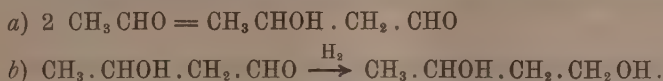
Chimica. — *Sulla riduzione delle aldeidi ad α -glicoli* ⁽¹⁾. Nota di R. CIUSA e A. MILANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La formazione di α -glicoli bisecondari per riduzione delle aldeidi corrisponde alla riduzione pinaconica dei chetoni



Moureaux ⁽²⁾ per riduzione dell'aldeide acetica con amalgama di magnesio, e Fossek e Swoboda ⁽³⁾ per azione della potassa alcoolica su altre aldeidi della serie grassa, ottennero i corrispondenti α -glicoli.

Tischtschenko e Grignonjew ⁽⁴⁾ ripetendo le esperienze di Moureaux, e Lieben e allievi ⁽⁵⁾ quelle di Fossek, ottennero invece i corrispondenti β -glicoli (insieme con altri composti derivanti da questi β -glicoli). Tali β -glicoli prendono origine, secondo i detti autori, per riduzione dell'aldolo che si forma nella prima fase della reazione



Nel trattato di chimica organica Meyer-Jacobson ⁽⁶⁾, riferendosi alle ricerche di Kling e Roy ⁽⁷⁾, si dà, come metodo di preparazione dei β -glicoli, la riduzione delle aldeidi con amalgama di magnesio, in soluzione benzolica.

Ma che sia possibile anche per le aldeidi la riduzione pinaconica, lo dimostra il fatto che l'aldeide benzoica ⁽⁸⁾ ed anisica ⁽⁹⁾, per riduzione, forniscono, oltre ai corrispondenti alcoli primari, rispettivamente l'idro- e l'isoidrobenzoino, e l'idro- e isoidroanisoino; anche l'acido gliossilico, per riduzione, dà il corrispondente α -glicole bisecondario: l'acido racemico ⁽¹⁰⁾.

Avendo avuto bisogno di preparare per alcune ricerche, il glicole 2, 3 - butilenico, abbiamo voluto vedere se, per riduzione con amalgama di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Compt. rend., 134, 472; Centralbl., 1902, II.

⁽³⁾ Monatshefte, 4, 664; 11, 389.

⁽⁴⁾ Centralbl., 1906, II, 1555; 1556.

⁽⁵⁾ Monatshefte, XVIII, 68.

⁽⁶⁾ Lehrbuch d. organischen Chemie, I, 663.

⁽⁷⁾ Bull, I (1907), 696.

⁽⁸⁾ Ann., 151, 36.

⁽⁹⁾ Zinin, Ann., 123, 125; Fittig e Ammann, Ann. 168, 67.

⁽¹⁰⁾ Genuesse, Bull. (3), 7, 226.

magnesio dell'aldeide acetica, fosse possibile ottenere l' α -glicole, che Moureaux aveva già ottenuto e che invece non avevano ottenuto i successivi sperimentatori. Nelle condizioni d'esperienza che saranno descritte più avanti, noi abbiamo potuto ottenere il glicole cercato, con un rendimento che non ha mai superato il 4 %: ciò spiega assai facilmente l'insuccesso di Tischtschenko.

L' α -glicole butilenico simmetrico fu riconosciuto al suo punto di ebullizione, ed al punto di fusione dei suoi due fenil-uretani⁽¹⁾. Inoltre, perossidazione con acqua di bromo alla luce, diede il diacetile⁽²⁾, riconosciuto dal colore, dal punto di fusione della sua diossima, e dalla proprietà di quest'ultima di dare, coi sali di nichel, la caratteristica nichel-diossimina rosso-scarlatta.

Come ha dimostrato Tschugaeff, sono le glicosime che sono capaci di dare le diossimine⁽³⁾.

Il glicole 3, 4-exilenico si può ottenere allo stesso modo per riduzione dell'aldeide propionica: è un liquido denso, incolore, bollente a 233-234° e solubile in acqua in tutte le proporzioni. Per ossidazione con acqua di bromo, questo glicole ci ha fornito il dipropionile, riconosciuto al punto di fusione della sua diossima, ed alla proprietà di quest'ultima di fornire una nicheldiossimina rossa-scarlatta, ed una platodiossimina verde-scura.

Anche in questo caso il rendimento in glicole 3, 4-exilenico è molto piccolo: 5-6 %.

L'aldeide benzoica, per riduzione con amalgama di magnesio, ci ha dato, come era da aspettarsi, l'idro- e l'isidrobenzoino⁽⁴⁾.

Nella riduzione dell'aldeide acetica abbiamo inoltre osservato la formazione di notevoli quantità di alcool etilico, aldolo⁽⁵⁾ e del glicole 2,4-butilenico (prodotto di riduzione dell'aldolo) bollente a 203-204°; quest'ultimo forma anzi il prodotto principale della reazione.

⁽¹⁾ I glicoli in questione, R.CHOH.CHOH.R, contengono due atomi di carbonio asimmetrico: dei due fenil-uretani, quindi, uno sarà sdoppiabile, e l'altro no. È interessante notare come, per riduzione dell'acido gliossilico, Genuresse abbia ottenuto solamente l'acido racemico. Vedi Nota precedente.

⁽²⁾ Il bromo in soluzione acquosa, alla luce, ossida il gruppo $>\text{CHOH}$ a carbonile; l'acido lattico, tartarico, mandelico, la glicerina, mannite e glucosio vengono ossidati rispettivamente ad acido piruvico, formilgliossilico, fenilgliossilico, gliceroso, mannoso e glucosone; l'acido citrico fornisce pentabromoacetone. Si tratta di una vera reazione fotochimica, sulla quale verrà riferito quanto prima.

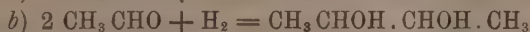
⁽³⁾ Tschugaeff, Z. f. an. Chem., 46, 144; Berichte, 38, 2520.

⁽⁴⁾ Recentemente, J. Böescken e G. H. van Senden, per riduzione dell'enantolo ottennero insieme con alcool etilico corrispondente, il glicole $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHOH})_2$, che assai facilmente è un α -glicole. *Recueil d. travaux chimiques*, di I. P. B., XXXII, 26.

⁽⁵⁾ Siccome a 120° l'aldolo, per disidratazione dà aldeide crotonica, così, per distillazione a pressione ordinaria del prodotto di riduzione dell'aldeide acetica, si ottengono grandi quantità di aldeide crotonica. Corrispondentemente, per l'aldeide propionica si ottiene l'etil- metilacroleina.

I prodotti corrispondenti si hanno anche nella riduzione dell'aldeide propionica. Il glicole $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, che si forma per riduzione dell'aldolo, passa a 214° ⁽¹⁾, ed il glicole cercato distillò, come si è detto, 20° più sopra ⁽²⁾. Anche in questo caso il prodotto principale della reazione è il β -glicole bollente a 214° .

La ragione di tutto ciò è chiara. Le aldeidi, per azione dell'amalgama di magnesio, possono reagire principalmente in tre modi diversi: *a*) riduzione ad alcool primario; *b*) riduzione ad α -glicole biseccondario (riduzione pinaconica); *c*) condensazione ad aldolo (quelle che lo possono fare), e riduzione successiva dell'aldolo a β -glicole ⁽³⁾:



Queste reazioni procedono con velocità differenti, ed il rapporto fra le quantità di alcool primario, α -glicole e β -glicole dipende appunto dal rapporto di tali velocità. Siccome le aldeidi della serie grassa si condensano ad aldolo con la massima facilità, sia in ambiente acido, sia in ambiente alcalino, così sarà l'aldolo che si formerà in maggior quantità; quindi anche il rispettivo prodotto di riduzione, il β -glicole, formerà il prodotto principale della reazione.

Come conclusione ci pare si possa affermare, però, che tanto le aldeidi quanto i chetoni, per riduzione, possono dare origine ad ortoglicoli; soltanto che, per le aldeidi, il rendimento è sempre assai piccolo.

a) Aldeide acetica. — Alla soluzione di gr 100 di aldeide acetica in 200 gr. di etere ordinario si aggiungono, raffreddando fortemente con ghiaccio, a piccole porzioni per volta, 250 gr. di amalgama di magnesio al 2 %. L'operazione dura tre giorni. Si acidifica quindi leggermente con acido solforico diluito; ed il liquido etereo, dopo lavato prima con bisolfito, poi con soluzione concentrata di carbonato potassico, e seccato con solfato sodico, si distilla a bagno-maria. Il liquido denso, giallognolo, che rimane, si sottopone alla distillazione frazionata. Si raccolse con cura la porzione bollente a 180 - 190° che conteneva il liquido cercato.

⁽¹⁾ Monatshefte, 19, 157.

⁽²⁾ Haworth e Perkin (Soc., 65, 598) descrivono il glicole 1,6-exilenico come un liquido oleoso, bollente a 235 - 240° .

⁽³⁾ Non bisogna dimenticare che la reazione fra le aldeidi e l'amalgama di magnesio è certamente una delle più complicate della chimica organica, per il numero di prodotti che ne derivano. Noi qui ci limitiamo solamente a considerare i prodotti più importanti. Vedi Tischtschenko. Centralbl., 1906, 11, 1350, per ciò che si riferisce ai prodotti di condensazione delle aldeidi.

Ripetendo la distillazione, si riuscì ad ottenere 4 gr. circa di un liquido incolore, bollente a 184-186°, che era il glicole 2,4-butilenico puro.

Per identificarlo, una parte venne ossidata con bromo, esponendo alla luce diretta del sole una soluzione acquosa di dimetilglicole (1 mol.) e acqua di bromo (2 mol.).

Dopo un giorno, il liquido, leggermente colorato in giallo, fu trattato prima con acido solforoso, poi saturato con cloruro sodico e quindi distillato. Colle prime gocce passa il diacetile. Per aggiunta di una soluzione di cloridrato d'idrossilamina neutralizzato con carbonato sodico, si separa la dimetilgliosissima fondente a 243°. La dimetilgliosissima aggiunta alla soluzione bollente di acetato di nichel, dà la nichel-dirossimina rosso-scarlatta.

Un'altra porzione venne trattata con isocianato di fenile. Per cristallizzazione frazionata dal benzolo, si hanno due prodotti fondenti rispettivamente a 200° e 175°, identici rispettivamente ai due fenil-uretani ottenuti dallo stesso glicole da G. Ciamician e P. Silber ⁽¹⁾.

b) Aldeide propionica. — A 50 gr. di aldeide propionica, diluiti in 100 gr. di etere, vennero aggiunti circa 200 gr. di amalgama di magnesio al 2 %, durante tre giorni: bisogna raffreddare fortemente con ghiaccio. L'etere distillato dopo la reazione, e che conteneva una discreta quantità di aldeide inalterata, venne posto a reagire ulteriormente. La soluzione eterea, finita la reazione, trattata come per l'aldeide acetica, per evaporazione lascia indietro un olio denso, giallognolo, che fu sottoposto alla distillazione frazionata. Furono raccolte con cura le porzioni bollenti a temperature superiori a quelle del β -glicole (p. eb. 214°), e precisamente le porzioni bollenti a 224-228°, 228-230°, 230-234°, 234-240° e 240-250°. Ciascuna di queste porzioni venne ridistillata, in modo che si poterono avere dei liquidi bollenti a 225-226°, 228-229°, 233-234°, 240-241°.

Dall'analisi di questi liquidi si vede facilmente che il glicole cercato è dato dalla frazione bollente a 233-234°.

Calcolato per $C_6H_{14}O_2$		Trovato
C	61,01	61,29
H	11,86	11,91

Questo α -glicole si presenta sotto forma di un liquido incolore, oleoso, solubile in acqua e nei solventi organici. Bolle, inalterato, a 233-234°.

Con acqua di bromo (2 mol.), alla luce, si ossida a dipropionile. Dopo l'insolazione, infatti, il liquido fu trattato come per l'aldeide acetica. Per distillazione passa nelle prime porzioni una sostanza oleosa, gialla, insolubile in acqua: il dipropionile.

Per aggiunta di una soluzione di cloridrato di idrossilamina, si separa una sostanza bianca cristallina, che, cristallizzata dalla benzina, fonde a 183°.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XX, 1^a, pag. 716.

G. Ponzio, per la dietilgliossima, dà 185° (¹). Che si tratti, infatti, di una α -diossima, lo dimostra il fatto che, aggiungendone un cristallino alla soluzione bollente di acetato di nichel, si ha un precipitato rosso-scarlato della nichel-diossimina corrispondente. Con cloro-platinito potassico si ha una plato-diossimina verde-scura.

c) *Aldeide benzoica*. — A 30 gr. di aldeide benzoica, sciolti in 200 ccm. di etere, si aggiunsero a piccole porzioni per volta 200, gr. circa di amalgama di magnesio al 2 %, raffreddando esternamente con ghiaccio; dopo due giorni, si decantò lo strato etereo, si evaporò l'etere a b. m. ed il liquido restante si distillò in corrente di vapore. Come residuo della distillazione rimase una massa gommosa gialla che aveva perduto completamente l'odore della benzalaldeide: questo residuo fu sciolto in etere, la soluzione eterea seccata con solfato sodico e l'etere distillato. Il residuo della distillazione si tenne nel vuoto per parecchi giorni: in seno alla massa si formò allora lentamente una sostanza cristallina. La parte sciropposa si asportò con benzolo contenente un pò di etere di petrolio, e la parte cristallina si purificò dal benzolo:

Calcolato per $C_6H_5CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$		Trovato
C	78,50	78,31
H	6,54	6,80

Squamette splendenti fondenti a 138°: si tratta quindi dell'idrobenzoino. La parte resinosa venne distillata con vapor d'acqua; insistendo nella ebullizione, si è potuta estrarre una sostanza cristallina, solubile in acqua calda: fu purificata cristallizzandola dal benzolo.

Calcolato per $C_6H_5CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$		Trovato
C	78,50	78,23
H	6,54	6,75

Aghetti incolori fondenti a 120-121°: si tratta quindi, dell'isoidrobenzoino (²).

(¹) Gazz., 1901, 1^a, 459.

(²) È interessante il notare come, recentemente, Henry Wren e Charles James Still, per azione dello ioduro di magnesio fenile sul gliossal, abbiano ottenuto solamente l'isoidrobenzoino. (Journal of. t. Chem. Soc., [1913], 1770).

Chimica. — *Sul lapaconone*. Nota IV di C. MANUELLI⁽¹⁾, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In tre precedenti comunicazioni⁽²⁾ venne descritta una nuova sostanza estratta dal legno di lapacio per distillazione in corrente di vapore, ed alla quale venne dato il nome di lapaconone. Il prodotto corrisponde alla formula $C_{16}H_{16}O_2$, e di esso vennero descritti due polimeri ottenuti per azione degli acidi in condizioni diverse, un bicloro ed un monobromo derivato, ed un prodotto di ossidazione e bromurazione $C_{15}H_{15}BrO_4$, ottenuto per azione del bromo sul lapaconone sospeso in acqua. Con acido nitrico si ottenne acido ftalico. Continuando lo studio del lapaconone, ho tentato, con nuovi mezzi di ossidazione, di trasformare o di scindere la molecola per arrivare a prodotti che potessero portare nuovo contributo alla conoscenza della sua struttura.

TRATTAMENTO CON ACIDO NITRICO.

Il trattamento con acido nitrico diluito alla ebollizione ossida il lapaconone ad acido ftalico, come venne descritto nella 1^a comunicazione; per cercare di ottenere prodotti intermedi di ossidazione, ho tentato di variare le condizioni di esperienza.

Con acido nitrico concentrato a freddo si forma un prodotto giallo, molto probabilmente un miscuglio di prodotti, contenente nitro-derivati e che male si presta ad essere purificato.

Con acido nitrico al 50 %, a caldo, si formano vari prodotti, e principalmente acido ftalico ed acido ossalico; ma, oltre questi, il nitro-derivato di un prodotto di ossidazione, e due sostanze che si hanno con piccolissimo rendimento, e delle quali non potei fare uno studio completo.

Grammi 5 di lapaconone ho fatti cadere rapidamente in 50 cc. di acido nitrico al 50 % e bollente. Si ha una reazione energica, con sviluppo di abbondanti vapori nitrosi; a reazione terminata, ho versato il prodotto in molta acqua fredda, per azione della quale si separano dei piccoli fiocchi di sostanza rossastra. La sostanza rossa ottenuta in 10 preparazioni ho raccolta sopra filtro, e, dopo seccata all'aria, cristallizzai dall'etere acetico, dal quale si separa in minutissimi cristallini rossi brillanti che, dopo due cristallizzazioni, fondono nettamente a 206°; il prodotto ottenuto è il 5 % del lapaconone adoperato. La soluzione dalla quale cristallizzò il prodotto rosso, per

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Direzione generale della Sanità.

⁽²⁾ Rendiconti, serie 5^a, vol. IV, pag. 250; vol. IX, pag. 102 e pag. 314.

evaporazione dell'etere acetico lascia un residuo oleoso che ho sciolto a caldo in benzolo; per raffreddamento della soluzione si separano pochi cristallini di prodotto rosso, e, precipitando con eteri di petrolio, si ottenne piccola quantità di una sostanza bianca che dopo tre cristallizzazioni dalla miscela di benzolo e di eteri del petrolio, si fondeva a 217°.

Le acque madri contenenti l'acido nitrico, dalle quali si è separato il prodotto rosso, vennero concentrate a b. m., sino a che cominciarono a svilupparsi vapori nitrosi; per raffreddamento, si separarono dei cristalli bianchi di acido ftalico. In una prima cristallizzazione ne ottenni 9 grammi; concentrando nuovamente le acque madri, ne ottenni altri 2 grammi. Le ultime acque nitriche, ridotte a piccolissimo volume, più non cristallizzarono: ma, per aggiunta di acqua, intorbidarono, e con acetato di piombo si formò un abbondante precipitato di un sale che riconobbi essere ossalato di piombo.

L'acido ftalico separato, e che era il 22 % del lapaconone adoperato, non si sciolse completamente nel carbonato sodico, ma rimasero, indisciolti, pochi decigrammi di un prodotto bianco, che, ricristallizzato da una miscela di benzolo e di eteri di petrolio, fondeva a 171°. Una analisi di detto prodotto ha portato alla composizione C 62,46, H 4,09; mentre per un composto della formula $C_5H_4O_2$ si calcola C 62,50, H 4,16.

Prodotto rosso p. f. 206°. — Il prodotto è poco solubile nei solventi organici e pochissimo nel benzolo.

Dall'etere acetico si separa in piccoli cristalli di colore rosso vermiglio, splendenti; riscaldato sopra lamina di platino o dentro tubo d'assaggio, esplode leggermente.

I. Sostanza gr. 0,1968 hanno dato H_2O gr. 0,0753 e CO_2 gr. 0,4281.

II. Sostanza gr. 0,2152 hanno dato H_2O gr. 0,0935 e CO_2 gr. 0,4683.

III. Sostanza gr. 0,2520 hanno dato cc. 9,4 di N a 23°,5 ed a 755 mm.

				media.	Calcolato per $C_{18}H_{18}NO_6$
H	4,25	4,83	—	4,54	4,29
C	59,32	59,38	—	59,36	59,40
N	—	—	4,29	4,29	4,62

La presenza di un atomo di azoto, il modo di formazione, il comportamento col calore, la colorazione del prodotto rendono ovvio che si tratta di un nitro-derivato, corrispondente ad un prodotto di ossidazione del lapaconone.

Semicarbazone. — Gr. 0,5 del nitro-derivato descritto ho sciolti in circa 500 cc. di alcool a 98°. Alla soluzione bollente vennero aggiunti gr. 0,8 di cloridrato di semicarbazide sciolti in poca acqua, ed ho riscaldato per mezz'ora alla ebollizione in apparecchio a ricadere. Già a caldo si separarono dei cristalli aghiformi sottili, di colore giallo che andarono aumentando col

raffreddamento. Raccolto il prodotto e ricristallizzato dall'alcool, mantenne lo stesso aspetto e fondeva a 260° decomponendosi; è poco solubile in alcool, acetone ed etere di petrolio; è un po' più solubile in benzolo ed etere acetico.

Sostanza gr. 0,254 hanno dato N cc. 33,4 a 14° ed a 769,2 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}O_3N_4$
N %	15,47	15,55

Il prodotto è quindi il mono-semi-carbazone del nitro-derivato, ed ha la formula



Azione dell'anidride acetica. — Ho riscaldato alla ebollizione in apparecchio a ricadere, per 1 ora, gr. 0,5 di nitroderivato con un piccolo eccesso di anidride acetica; la sostanza si sciolse, ed il colore rosso della soluzione andava mano mano diventando giallo e poi giallo-bruno. Dopo raffreddamento, trattando con soluzione di carbonato sodico si separò una sostanza cristallina gialla, la quale cristallizzò, dall'alcool diluito, in squamette che fondevano a 116°-117°.

Sostanza gr. 0,1814 hanno dato H_2O gr. 0,0629 e CO_2 gr. 0,4179.

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{15}NO_6$
H	4,34	3,97
C	62,66	62,38

Per un biacetil-derivato si calcola % H 4,39 e C 56,33; per un monoacetil-derivato si calcola H 4,34 e C 59,12. L'azione dell'anidride acetica non è stata solo quella di acetilare, ma probabilmente è stata pure disidratante; e la composizione del prodotto è quella di un monoacetilderivato meno una molecola di acqua ($C_{15}H_{12}O_4NO_2CO.CH_3$) H_2O , per il quale si calcola H 3,97 e C. 62,33.

Ossidazione del lapaconone con anidride cromica. — Gr. 2 di lapaconone vennero sciolti in acido acetico glaciale; alla soluzione bollente venne aggiunta, a piccole porzioni, la soluzione di 4 gr. di anidride cromica in 80 grammi di acido acetico, mantenendo il liquido ad ebollizione. Terminata l'ossidazione, ho aggiunto acqua e scacciato tutto l'acido acetico; trattai con etere, dal quale per evaporazione si separò acido ftalico, che riconobbi al punto di fusione, alla trasformazione in anidride.

Ossidazione del lapaconone con bicromato sodico. — L'ossidazione del lapaconone con bicromato sodico procede diversamente, a seconda che si opera a caldo od a freddo. Aggiungendo la soluzione acquosa di bicromato sodico alla soluzione acetica calda di lapaconone, e riscaldando a bagnomaria, si ha una reazione energica, accompagnata da forte sviluppo di anidride

carbonica; prodotto della reazione è l'acido ftalico accompagnato da piccolissime quantità di una sostanza gialla che si separa trattando con acqua la soluzione acetica. Operai nel modo seguente:

Grammi 5 di lapaconone ho sciolti in 75 cc. di acido acetico glaciale; al liquido ho aggiunto la soluzione di 15 gr. di bicromato sodico in 30 gr. di acqua. Si ebbe un forte riscaldamento, ed un abbondante sviluppo di anidride carbonica che continuò riscaldando a bagnomaria. Trattando con acqua, si separarono pochi fiocchetti di sostanza gialla, solubilissima in tutti i solventi organici, eccetto che negli eteri del petrolio. La soluzione acetica per evaporazione nel vuoto, lasciò un residuo, dal quale, con etere, separai l'acido ftalico.

Se, anziché a caldo, si opera alla temperatura ambiente e si procura di evitare ogni riscaldamento, raffreddando con acqua, la reazione è meno viva e si ottengono prodotti diversi.

Ho aggiunto alla soluzione acetica di lapaconone (5 gr. in 75 cc.) la soluzione acquosa di bicromato sodico (15 gr. in 30 cc. di acqua). Si formarono dei fiocchetti gialli, e si separò una sostanza spugnosa bianca, che talora si raggrumava in una unica pallottola; filtrando traverso lana di vetro, separai la sostanza solida dalla soluzione. La sostanza spugnosa bianca, polverizzata grossolanamente, si purificò dal prodotto giallo che la inquinava, lavandola con alcool.

Trattando con acqua il liquido acetico rosso-bruno, si ottenne una sostanza gialla leggera che separai per filtrazione dalla soluzione, dalla quale, dopo evaporazione, trattando con etere, asportai acido ftalico.

La soluzione bianca, lavata con alcool, fondeva verso 210° , e cristallizzò dall'etere acetico in piccoli prismetti bianchi splendenti, che, dopo poche cristallizzazioni, fondevano a 258° . Nel benzolo, a caldo, è più solubile che non nell'etere acetico, e per raffreddamento si depone in croste formate da piccoli cristalli bianchi prismatici che hanno tendenza a riunirsi a V, fondenti a 257° - 258° . Nel carbonato sodico il prodotto si scioglie a caldo, ma per raffreddamento si separa inalterato. Per azione dell'acqua bollente non si altera.

I. Sostanza gr. 0,3096 hanno dato H_2O gr. 0,1862 e CO_2 gr. 0,8834.

II. Sostanza gr. 0,3470 hanno dato H_2O gr. 0,2022 e CO_2 gr. 0,9894.

	Trovato		Calcolato per $(C_{15}H_{13}O_3)_n$
	I	II	
H	6,68	6,47	6,41
C	77,81	77,77	77,61

Il peso molecolare venne determinato col metodo crioscopico, adoperando come solvente il bromoformio.

Concentrazione della soluzione . . .	1,95
Abbassamento	$0^{\circ}595$
Peso molecolare	4.71

Il peso molecolare calcolato per la formula $(C_{13}H_{13}O_2)_2$ è 402.

Azione dell'anidride acetica sul prodotto di ossidazione. — Gr. 2 di prodotto, fondente a 258° , ho trattato con anidride acetica in eccesso, riscaldando alla ebollizione in apparecchio a ricadere per 2 ore. Dopo raffreddamento, ho decomposto con acqua l'eccesso di anidride acetica; il prodotto che si separa cristallizza dall'etere acetico in cristallini splendenti, simili alla sostanza primitiva, ma che fondono a 225° - 226° .

Sostanza gr. 0,3478 hanno dato H_2O gr. 0,2010 e CO_2 gr. 0,9497.

	Trovato	Calcolato per $(C_{13}H_{13}O_2COCH_3)_2$
H	6,33	6,19
C	74,43	74,07


per $[C_{13}H_{11}O_2(COCH_3)_2]_2$ si calcola H 5,96 e C 71,57; operando con anidride acetica in tubo chiuso a 160° , e con cloruro di acetile a ricadere, non arrivai ad avere prodotto più acetilato.

Trattamento con acido nitrico diluito del prodotto di ossidazione. — Gr. 2 del prodotto fondente a 258° ho trattato a ricadere con 150 cc. di acido nitrico al 20 %; la reazione ho eseguita aggiungendo mano mano la sostanza all'acido bollente ed aggiugnendone una nuova porzione quando la precedente era completamente sciolta. Evaporato l'acido, rimane un residuo di acido ftalico inquinato con poca sostanza gialla.

Il prodotto giallo, che si forma pure nella ossidazione con acido cromatico, è solubilissimo in tutti gli ordinari solventi organici, eccetto che negli eteri di petrolio. Si tratta forse di un miscuglio che non si presta ad essere purificato. Nè mi diede buoni risultati la purificazione dei prodotti che si ottengono con anidride acetica e con fenil-idrazina.

In una prossima comunicazione riferirò sui risultati della ossidazione del lapaconone con permanganato potassico.

La ossidazione del lapaconone con acido nitrico porta, nelle condizioni descritte, alla formazione di acido ossalico, di acido ftalico e del nitro-derivato $C_{15}H_{13}O_4.NO_2$. L'acido ossalico potendosi ottenere pure per ossidazione dell'acido ftalico, non porta alcun contributo alla conoscenza della struttura del lapaconone. L'acido ftalico già venne ottenuto per ossidazione con acido nitrico diluito; però, in quel caso, si ebbe un rendimento del 10 %, mentre nelle nuove condizioni di esperienza sono arrivato al 22 %. La formazione di acido ftalico porta ad ammettere che nel lapaconone sia

contenuto il gruppo: . La facilità poi con la quale l'acido ftalico si forma per ossidazione del lapaconone, e gli elevati rendimenti che si hanno, trovano riscontro nella ossidazione dei derivati della naftalina. Il nitro de-

rivato $C_{15}H_{13}O_4 \cdot NO_2$ è un nitro-diossi-chinone e corrisponde al composto $C_{15}H_{15}BrO_4$ ottenuto per azione del bromo sul lapaconone sospeso in acqua. Entrambi si possono ritenere derivati dal diossichinone $C_{15}H_{14}O_4$: il primo per nitrificazione, il secondo per addizione di acido bromidrico. Una tale ipotesi venne avvalorata nella precedente comunicazione dal fatto che il bromoderivato più non assorbe iodio, come il lapaconone, e non deve quindi, come questo avere il doppio legame.

La ossidazione con acido cromico porta alla formazione di acido ftalico, e con bicromato sodico si ottiene acido ftalico a caldo, ed il prodotto ($C_{13}H_{13}O_2$)₂ a freddo, nel quale almeno due atomi di ossigeno sono sotto forma di anidride.

Il nuovo prodotto, polimero di un composto a 13 atomi di carbonio, tenendo conto della facilità di polimerizzarsi del lapaconone, in relazione al doppio legame, lascia supporre che l'ossidazione sia avvenuta in corrispondenza di detto doppio legame.

Chimica fisica. — *Su l'indice di rifrazione dei miscugli binari.* (Replica al sig. Schweser). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNO.

Alcuni mesi fa, il sig. Schweser ha pubblicato in questi Rendiconti ⁽¹⁾ due Note su questo argomento, nelle quali, dopo aver risposto ad alcune mie critiche precedenti, dichiara di non voler più tornare sulla questione. Tale deliberazione corrisponde anche al mio modo di pensare, poichè non trovo nè piacevole nè utile il continuare ulteriormente in una discussione nella quale (e sarà magari anche per colpa mia) le divergenze, invece di schiarirsi, pare che si vadano accumulando.

Anche in quelle due ultime Note del mio egregio contraddittore, difatti, si trovano giudizi e affermazioni su cui io non posso trovarmi d'accordo con lui. Nella presente Nota mi limiterò perciò a rettificarli, senza più discutere dell'argomento principale, sul quale, da una parte e dall'altra, si sono ormai portati argomenti sufficienti a porre in chiaro i rispettivi punti di vista.

Non mi occuperò quindi delle considerazioni esposte nelle prime pagine dal sig. Schweser (pp. 447-449, loc. cit.) e che contengono nuovi schiarimenti sul suo modo di calcolare l'indice teorico; mi occuperò piuttosto dell'attribuzione a me fatta di una formula che l'A. chiama « assai complicata » (pag. 450). Invero non avrei difficoltà ad assumerne la responsabilità in mancanza di altri; ma il fatto è che essa fu già usata dal Pulfrich, e si ricava assai semplicemente sommando fra loro le due formule a pag. 753, linea 12,

(¹) Rend. Acc. Lincei, 22, 1 (1913), pp. 447-452 e 513-547.

della mia prima Nota (¹), di cui quella a destra fu stabilita da Landolt, e quella a sinistra rappresenta un modo di calcolare la densità teorica su cui, per fortuna, siamo pienamente d'accordo.

Il sig. Schwerts dice, poi, che l'indice teorico ricavato con quella formula, e cioè, coi suoi simboli,

$$(I) \quad n_v \left(\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2} \right) = n_1 \frac{p_1}{d_1} + n_2 \frac{p_2}{d_2},$$

« si riferisce » (cito testualmente dalle prime e dalle ultime linee di pag. 451)

« ad una soluzione a $\frac{p_1 n_1}{d_1} \%$ (sostanza 1) + $\frac{p_2 n_2}{d_2} \%$ (sostanza 2) ». E la

stessa asserzione, a prova che non si tratta di uno sbaglio di stampa, è confermata nella seconda Nota, pag. 515: «... la formula di Mazzucchelli

per n_v è, come ho dimostrato, l'indice teorico espresso in $\frac{p_1 n_1}{d_1} \%$ e $\frac{p_2 n_2}{d_2} \%$ ».

Lasciamo andare la novità di attribuire in un miscuglio binario, ai due componenti, percentuali che, sommate insieme, non fanno 100: se infatti $p_1 + p_2 = 100$, come ammette Schwerts che scrive a pag. 541, 1^a linea, $p_1 \%$ + $p_2 \%$, è

impossibile che sia, meno che per un caso, $\frac{p_1 n_1}{d_1} + \frac{p_2 n_2}{d_2} = 100$. Si può in

ogni caso osservare che la dimostrazione del sig. Schwerts prova anche troppo:

è verissimo, infatti, che, ponendo $\frac{p_1 n_1}{d_1} = P_1$, $\frac{p_2 n_2}{d_2} = P_2$, cioè considerando

quelle due espressioni come pesi (non come percentuali!), si ha un indice teorico calcolato secondo la formula originale di Schwerts; ma è anche vero

che se si pone invece $\frac{p_1}{d_1} = P_1$, $\frac{p_2}{d_2} = P_2$, si ha un indice teorico secondo

la formula da me attribuitagli — e cioè $n_v(p_1 + p_2) = n_1 p_1 + n_2 p_2$ — senza che vi sia nessun criterio intrinseco per potere asserire che l'una trasformazione è preferibile all'altra. Questo mi sembra dimostrare l'arbitrarietà e il pericolo di simili derivazioni, e che perciò assai è preferibile il limitarsi a intendere quella formula per ciò che effettivamente è, e cioè un modo di calcolare, secondo la formula di Landolt Gladstone, l'indice teorico di un miscuglio binario senza variazione di volume, coi pesi p_1 e p_2 .

Il resto della prima Nota Schwerts è occupato da considerazioni (nelle quali, al solito, non voglio entrare) che completano quelle sul principio della Nota stessa.

Nel principio poi della seconda Nota, a proposito delle nostre passate discussioni si dice testualmente (pag. 514): « nella formula:

$$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n}$$

(¹) Rend. Acc. Lincei, 20, 1 (1911).

si esprimono i cambiamenti di densità (o di volume) in percentuali della densità (o del volume) prima della compressione $\left(1 - \frac{v_1}{v}, \text{ ossia } 1 - \frac{d}{d_1}\right)$, e i cambiamenti di indice in percentuali dell'indice dopo compressione $\left(\frac{n_1}{n} - 1\right)$, invece di farlo anche qui prima della compressione $\left(1 - \frac{n}{n_1}\right)$. Lasciando, anche qui, andare la questione che quelle che il sig. Schwerts chiama percentuali sono, in realtà, grandezze cento volte minori (più esatto sarebbe stato il dire « frazioni »), fra le varie espressioni che l'A. considera come equivalenti esiste invece una contraddizione insanabile, dovuta al fatto che l'A. tratta alla stessa stregua (dopo tutte le mie avvertenze!) due grandezze, come la densità e il volume, che sono invece inversamente proporzionali tra loro. È infatti perfettamente vero, se noi attribuiamo, con Schwerts, d, n al liquido normale, d_1, n_1 al liquido compresso, che $1 - \frac{v_1}{v}$ è il cambiamento del volume in frazione del volume prima della compressione; ma, purtroppo, $1 - \frac{d}{d_1}$ non è il cambiamento della densità in frazione della densità prima della compressione, bensì in frazione della densità *dopo* la compressione, poichè (e non dovrebbe esser necessario di ricordarlo!) convertendo in frazione decimale o in percentuale una espressione frazionaria qualsiasi, la unità, o il valore cento, è espressa dalla grandezza che si trova al denominatore (nel nostro caso, rispettivamente v e d_1). Evidentemente il sig. Schwerts è stato mantenuto nel suo pertinace errore dal fatto che $\frac{v_1}{v} = \frac{d}{d_1}$, e quindi i cambiamenti hanno lo stesso valore numerico sia che, colle sue formule, ci si riferisca al volume, sia che ci si riferisca alla densità. Disgraziatamente, questa concordanza, che a lui deve esser parsa di buon augurio, è proprio quella che dimostra che il calcolo è sbagliato, poichè, se si riferiscono correttamente le variazioni delle due grandezze sempre al valore che ognuna di esse ha nel liquido non compresso, si devono avere invece valori differenti. Il sig. Schwerts se ne persuaderà con questo esempio numerico (chiedo, anch'io, scusa al lettore se debbo tediarlo con dimostrazioni così elementari): Supponiamo che un liquido, di densità 1, si riduca, per compressione, all'80 % del suo volume: la densità diventa allora $\frac{100}{80} = 1,25$, e la variazione del volume in frazione del primitivo è $\frac{100 - 80}{100} = 0,20$, mentre la variazione della densità in frazione della primitiva è $\frac{1,25 - 1}{1} = 0,25$. Così, nonostante la mia miglior volontà, proprio le ultime spiegazioni del sig. Schwerts mi obbligano a ripetere la affermazione, che egli ha fatto, e sèguita a fare, una confusione fra il volume

e la densità. E notiamo pure, sebbene ciò abbia importanza solo per il sig. Schwers, che le sue denominazioni « $\frac{n_1}{n} - 1$, cambiamento dell'indice in percentuale dell'indice dopo compressione e $1 - \frac{n}{n_1}$ prima della compressione », sono errate tutte e due, e occorrerebbe invertirne i nomi.

Stando così le cose, sarebbe proprio inutile il continuare la discussione su questo argomento.

A pag. 515, linea 5, il sig. Schwers dice che la formula

$$\frac{D - D_0}{D} = \frac{N - N_0}{N - 1}$$

non è una trasformazione della cosiddetta formula di Schrauf, ma « qualcosa di molto differente, e cioè una combinazione fra la formula di Schwers e quella di Mazzucchelli » (ossia quella che risale a Pulfrich, o addirittura a Landolt, come sopra ho mostrato). In realtà, secondo quanto risulta dalle particolareggiate indicazioni da me date ⁽¹⁾, quella formula si ottiene da una serie di trasformazioni fra due formule che « definiscono » i simboli N_0 e D_0 , e la formula di Schrauf: e quindi la relazione che così si ottiene non è niente più che una espressione delle regolarità affermate da chi per primo enunciò la formula detta di Schrauf, essendo evidente, a chiunque ha un po' di pratica di formule fisiche, che le formule dove si introduce un simbolo convenzionale hanno il semplice valore logico di definizioni, le quali nulla di nuovo aggiungono, e che significato di legge fisica, di « cosa nuova », spetta solo a quelle, come la formula di Gladstone-Landolt, che stabiliscono una relazione fra sole grandezze sperimentali (indici, densità e pesi dei liquidi puri e del miscuglio). Solo scopo, chiaramente enunciato a suo tempo, di quelle mie trasformazioni, era di dare alla formula detta di Schrauf una forma più adatta per i calcoli successivi; ma il sig. Schwers, seguitando a discuterla, esce nell'affermazione seguente (pag. 515, linee 15-19): « trasformando nella formula per N_0 i valori N_0 , N_1 e N_2 nei valori $N_0 - 1$, $N_1 - 1$, $N_2 - 1$, si ottiene effettivamente il membro di destra uguale a quello della formula di Schrauf: e cioè, se è

$$\frac{N-1}{D} (p_1 + p_2) = (N_1 - 1) \frac{p_1}{D_1} + (N_2 - 1) \frac{p_2}{D_2}$$

la formula di Schrauf, si ottiene

$$(N_0 - 1) \left(\frac{p_1}{D_1} + \frac{p_2}{D_2} \right) = (N_1 - 1) \frac{p_1}{D_1} + (N_2 - 1) \frac{p_2}{D_2}$$

(¹) Rend. Acc. Lincei, 21, 2 (1912), pp. 706-707.

« ma sarebbe puerile di porre ora l'uguaglianza fra i due membri di sinistra », e cioè scrivere

$$\frac{(N-1)}{D} (p_1 + p_2) = (N_0 - 1) \left(\frac{p_1}{D_1} + \frac{p_2}{D_2} \right).$$

Se per puerile si intende applicare un principio che si insegna ai bambini delle elementari, e secondo cui due grandezze che sono uguali a una terza sono uguali tra loro, l'aggettivo del sig. Schwerts è appropriato; ma più di uno, credo io, sarebbe curioso di sapere quale è il nuovo principio da sostituire al vecchio. Scherzi a parte, se il sig. Schwerts voleva combattere la formula trasformata, doveva dimostrare che non poteva farsi qualcuno dei passaggi da me accennati, e non già, a trasformazioni fatte, venir fuori con delle ragioni che fanno sorridere.

In fine della stessa pagina, ultimo capoverso, il sig. Schwerts « si domanda invano quale è la intenzione del Mazzucchelli quando ricerca che cosa divengano le mie formule se la quantità di una delle sostanze diviene piccolissima ». Non invano, perchè, anche senza riaprire la discussione passata, ormai chiusa, io posso indicargli a pag. 754 della mia prima Nota, ultimo capoverso ⁽¹⁾, « il caso limite in cui la seconda sostanza abbia peso nullo e volume diverso da zero, in cui si consideri cioè la variazione di volume di una sostanza unica », con gli schiarimenti successivi a pag. 704 della mia seconda Nota ⁽²⁾. Di essa, nella ultima Nota sua, il sig. Schwerts discute il punto di vista matematico (pag. 516, cima), ammettendo il mio consiglio di sostituire a p_2 una grandezza piccolissima ε , eseguire gli sviluppi opportuni e poi eliminare i termini che hanno per fattore ε ; egli dimentica però una parte, piccola ma essenziale, del consiglio stesso, e cioè « di porre $d_2 = \frac{\varepsilon}{v_2}$ », e, naturalmente, finisce così per attribuirmi delle conclusioni di patente assurdità. Ma seguiamo invece esattamente quel mio consiglio, e, invece di

$$d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}};$$

scriviamo

$$d_v = \frac{p_1 + \varepsilon}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{\varepsilon}{d_2}};$$

poi poniamo $d_2 = \frac{\varepsilon}{v_2}$, ottenendo

$$d_v = \frac{p_1 + \varepsilon}{\frac{p_1}{d_1} + v_2};$$

⁽¹⁾ Rend. Acc. Lincei, 20, 1 (1911).

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, 21, 2 (1912).

scriviamo poi, colla solita sostituzione di ε a p_2 ,

$$n_v = \frac{p_1 + \varepsilon}{\frac{p_1}{n_2} + \frac{\varepsilon}{n_2}}$$

ed eliminiamo infine tutto quel che ha per fattore ε : avremo così, rispettivamente,

$$d_v = \frac{p_1}{\frac{p_1}{d_1} + v_2} \quad \text{e} \quad n_v = n_1,$$

conforme a quanto era detto altrove; « n è rimasto lo stesso, mentre d è variato ». In altre parole, il sig. Schwerts non si è accorto che io, nonchè abbandonare la idea di una sostanza di peso nullo e di volume diverso da zero, avevo anzi dato ad essa precisa forma matematica, facendo tendere ε a zero, e non facendo nessuna ammissione speciale rispetto a quel v_2 da me introdotto, che in tal modo viene senz'altro a significare semplicemente una grandezza diversa da zero. Forse avrei potuto rendere la cosa anche più evidente ripetendo lì, una volta di più, quel che già era detto abbastanza chiaramente

poche righe sopra, che cioè, nella espressione $d_2 = \frac{\varepsilon}{v_2}$, il v_2 era e rimaneva diverso da zero; ma, in ogni caso, ciò avrebbe potuto giovare ad altri lettori, non già al sig. Schwerts, a cui era sfuggita la necessaria sostituzione. Si vede, così, che le mie formule sono giuste, sebbene la loro modestia non salvaguardi da errori chi le vuol criticare senza sufficiente ponderatezza.

Con questo ritengo, anch'io, chiusa la discussione. Potrei forse tornare sull'argomento in generale, discutendo le ragioni per le quali formule così diverse come quella di Gladstone-Landolt, di Lorentz, di Pulfrich, di Schröder, e l'ultima di Schwerts, conducono in ogni caso a regolarità di natura semplice. Io ritengo che si tratti di cause puramente numeriche, dipendenti dal fatto, già rilevato in proposito dall'Ostwald (¹), che gli indici di rifrazione oscillano in ogni caso fra limiti numerici ristretti; ma per dimostrarlo, sarebbero necessarie lunghe serie di calcoli numerici, per effettuare i quali, momentaneamente, non ho tempo disponibile.

(¹) Allgem. Chemie, 2^{te} Aufl, I, 453.

Chimica. — *Sulle proprietà dell'iodio come solvente crioscopico* ⁽¹⁾. Nota I di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

1. Durante le mie prime ricerche intorno al peso molecolare del selenio ⁽²⁾, e agli equilibri di solubilità dello zolfo ⁽³⁾ e degli ioduri ammoniaci quaternari nello iodio fuso ⁽⁴⁾, ebbi più volte occasione di notare l'esteso potere solvente di questo alogeno rispetto a molti composti organici e ad alcuni sali (ioduri), sostanze di cui poteva riuscire non privo di interesse lo studiare per via crioscopica la grandezza molecolare. Infatti, un'opportuna indagine osmotica, mentre avrebbe agevolmente permesso di riconoscere se lo iodio possiede potere anomalizzante verso i composti organici ossidrilati, come Beckmann dimostrò per il bromo, avrebbe fornito altri criteri per giudicare della sua azione dissociante verso gli elettroliti, p. es. verso il KJ, il quale nelle soluzioni iodiche presenta una conducibilità elettrica specifica, paragonabile a quella delle migliori soluzioni acquose ⁽⁵⁾.

Inoltre, la forte tendenza dello iodio a formare composti molecolari con un gran numero di sostanze, quali i polioduri ⁽⁶⁾ e quei complessi di costituzione ormai ben precisata ⁽⁷⁾ che si suppongono esistere nelle sue soluzioni rosso-brune, consigliava di meglio determinare il comportamento di questo mezzo solvente come contributo alle nuove idee sul fenomeno di soluzione e di dissociazione elettrolitica.

Quando con tali direttive intrapresi lo studio crioscopico dello iodio, nella letteratura non esisteva che un breve lavoro di Timmermans ⁽⁸⁾ sullo stesso argomento, nè risultava che altri se ne stesse occupando. Soltanto in un campo prossimo al mio erano comparse le belle ed estese ricerche criosco-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., serie 5^a, pag. 389 (1908).

⁽³⁾ Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., serie 5^a, pag. 512 (1908).

⁽⁴⁾ Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., serie 5^a, pag. 717 (1908).

⁽⁵⁾ Z. phys. Chem., 56, pag. 179 (1906).

⁽⁶⁾ Vedi la bibliografia nelle mie due Note sui polioduri, Rend. Acc. dei Lincei, vol. XVII, 2° sem., pagg. 584 e 717 (1908).

⁽⁷⁾ Beckmann, Z. phys. Chem. 2, pagg. 638 e 715; 4, pag. 532; 5, pag. 79; 17, pag. 107; 58, pag. 544. Lachmann, Journ. Am. Chem. Soc., 25, pag. 50. Hantzsch e Vagt, Z. phys. Chem., 38, pag. 705. Strömholm, Z. phys. Chem., 44, pag. 721. Hildebrand e Glascock, Journ. Am. Chem. Soc., 31, pag. 26. Beckmann, Lieb. Annalen, 367, pag. 271. Waeting, Z. phys. Chem., 68, pag. 513.

⁽⁸⁾ Journ. Chem. phys., 4, pag. 170 (1906).

piche ed ebullioscopiche di Beckmann sul cloro ⁽¹⁾ e sul bromo ⁽²⁾, nelle quali però l'eminente chimico tedesco non avanzava alcuna riserva relativa allo iodio. Tuttavia, per evitare eventuali collisioni, il prof. Plancher, direttore di questo Istituto, credette opportuno di avvertire il prof. Beckmann che io studiavo lo iodio come solvente; per comune accordo venne stabilito di procedere in modo parallelo (febbraio 1909).

Nella presente Nota completo e riferisco per esteso i dati crioscopici, in parte e in forma preliminare già comunicati a questa R. Accademia nelle sedute del 7 novembre 1909 e del 17 aprile 1910 ⁽³⁾. I risultati che sullo stesso argomento Beckmann pubblicò sulla « Zeitschrift für anorganische Chemie » nel marzo 1909 e nel giugno 1912 ⁽⁴⁾, saranno richiamati volta per volta in confronto coi miei.

2. Volendo riconoscere in via preliminare l'attitudine di una sostanza a servire come solvente crioscopico, è utile di determinarne due costanti caratteristiche: la velocità lineare di cristallizzazione (K. G) e il numero di germi cristallini o centri di cristallizzazione spontanea (K. Z) a temperature prossime al punto di fusione. Perchè un solvente si presti a misure crioscopiche esatte, occorre invero che la soprafusione possa essere interrotta ogni qualvolta lo sperimentatore lo ritenga opportuno, e che la conseguente cristallizzazione produca in pochi istanti il calore necessario perchè il termometro risalga rapidamente al punto di congelamento. Ora Bruni e Padoa ⁽⁵⁾ hanno rilevato lo stretto nesso esistente fra le due costanti predette e la grandezza e la durata dei fenomeni di sopraraffreddamento: l'entità della soprafusione raggiungibile dipende in gran parte dal formarsi, o no, di germi spontanei; e la rapidità con cui viene compensata, dipende invece principalmente dalla velocità con cui la cristallizzazione si propaga in tutta la massa.

Per determinare la K. G dello iodio (PF = 113°,4), ho operato col metodo consueto di Moore, servendomi di tubi ad U di 2 mm. di diametro interno; la tabella I contiene i miei risultati.

TAV. I.

Soprafusione Δ	K. G in mm. per 1'	Osservazioni
1	98.5	—
3	400.0	—
6	1200	cristallizz. spontanea
8	2150	id.
9	2800 circa	id.
10	—	molti germi

⁽¹⁾ Z. anorg. Chem., 51, pag. 96 (1906); Z. phys. Chem., 46, pag. 861 (1903), e 65, pag. 289 (1908).

⁽²⁾ Idem.

⁽³⁾ Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 2° sem., pag. 384; vol. XIX, 1° sem., pag. 488.

⁽⁴⁾ Z. anorg. Chem., Bd. 63, pag. 63; Bd. 77, pagg. 200 e 275.

⁽⁵⁾ Gazz. chim. ital., 1ª parte, 1904, pag. 105.

La K.G dello iodio puro ha dunque, anche in vicinanza del punto di fusione, valori assai grandi che rapidamente aumentano col crescere dei Δ ; fatto, poi, che riesce molto difficile di ottenere sopraraffreddamenti superiori a pochi gradi senza che il liquido cristallizzi spontaneamente, dimostra la attitudine dello iodio alla formazione di germi cristallini, e ci dispensa dalla misura del K.Z.

Questi saggi di orientamento fanno ritenere che la cristallizzazione dello iodio risponda alle esigenze delle buone letture termometriche; ciò risulta confermato dalle misure crioscopiche dirette. Data però la lentezza dei fenomeni di convenzione termica in un mezzo tanto denso, occorre una opportuna agitazione che mantenga uniforme la temperatura in tutta la massa, renda più rapida la cristallizzazione e più pronto il risalire del termometro.

L'apparecchio di cui mi sono servito per le misure crioscopiche è quello classico di Beckmann con bagno di paraffina; pesato il solvente (circa 50 gr.), la provetta crioscopica veniva immersa direttamente nel bagno riscaldato a 130° per provocare una sollecita fusione dell'iodio; in seguito si circondava col manicotto e si diminuiva lentamente la temperatura. Quando si era prodotto un sopraraffreddamento di un grado circa, si agitava vivamente per coadiuvare la cristallizzazione, sino a che la colonna termometrica raggiungeva il punto massimo. In tal modo si ottenevano letture nettissime e concordi al centesimo di grado; inoltre la quantità di iodio sublimata nelle pareti fredde della provetta era quasi sempre assai piccola, almeno eseguendo poche misure in serie.

L'abbassamento molecolare dello iodio venne determinato colle seguenti sostanze: SnI_4 , SbI_3 , AsI_3 , HgI_2 , e risultò in media, per le soluzioni diluite, eguale a 213 (tav. II): valore assai prossimo a quello trovato da Beckmann ($K = 204$) e ben diverso dal valore $K = 253,5$ ottenuto da Timmermans.

TAV. II.

conc. %	Δ	K	conc. %	Δ	K
$\text{SnI}_4 = 626.8$			$\text{AsI}_3 = 455.9$		
1.176	0.40	213.2	0.7412	0.35	215.3
2.544	0.86	211.9	1.098	0.515	213.7
			2.365	1.09	210.1
0.8137	0.28	214.4			
1.953	0.67	215	0.3023	0.142	214.1
3.124	1.06	212.7	1.013	0.47	211.5
4.305	1.445	210.4	2.433	1.12	209.9
$\text{SbI}_3 = 500.7$			$\text{HgI}_2 = 458.9$		
0.6650	0.28	211	0.5698	0.27	215.1
1.018	0.425	209	1.207	0.55	207
1.468	0.605	206	0.3916	0.185	214.4
			0.6594	0.31	213.4
			0.9515	0.44	209.9

Per il fatto che il calore latente di fusione dello iodio misurato da Favre e Silbermann ($w = 11,7$) non è completamente sicuro ⁽¹⁾, è impossibile il controllo della costante colla nota formola di van 't Hoff ⁽²⁾. Beckmann, in base ai dati indiretti di Dewar ⁽³⁾, calcola $w = 14,87$, da cui risulterebbe $K = 201,4$.

3. Rispetto al comportamento delle sostanze organiche in soluzione nello iodio fuso, le misure crioscopiche contenute nella tabella III e relative ad una numerosa serie di composti (iodoformio, p. dibromobenzolo, azobenzolo, naftalina, difenile, p. dinitrobenzolo, anidride benzoica, fenantrenchinone, acido β -iodopropionico, acido benzoico), confermano quanto constatavo nelle mie Note precedenti; e cioè:

1°) che i pesi molecolari, determinati, se occorre, con una extrapolazione grafica, sono normali in soluzione diluitissima, ma vanno più o meno rapidamente aumentando colla concentrazione anche per composti che non posseggono una sensibile attitudine a polimezzarsi;

2°) che l'aumento è tanto più rapido quanto più si procede dagli idrocarburi ai composti ossidrilati.

Questo andamento appare manifesto rappresentando graficamente i risultati in funzione delle concentrazioni e del rapporto $i = \frac{PM \text{ trov.}}{PM \text{ calc.}}$ (vedi fig. 1); la sua interpretazione rimane quella da me già esposta e che qui si richiama in succinto.

Innanzitutto, per i solventi di elevata densità come lo iodio [circa $d = 4$ al punto di fusione ⁽⁴⁾] le concentrazioni in peso che comunemente si adottano nei calcoli osmotici sono molto più piccole delle concentrazioni in volume quali dovrebbero calcolarsi secondo la teoria di van 't Hoff ⁽⁵⁾. Ammettendo che, con larga approssimazione, le soluzioni iodiche esaminate abbiano una densità vicina a 4 e che le loro concentrazioni in peso varino, ad esempio secondo la serie dei numeri naturali 1, 2, 3..., è facile di convincersi che le concentrazioni in volume variano invece come la serie dei quadrupli 4, 8, 12..., e raggiungono quindi valori molto alti pei quali non deve far meraviglia se anche la grandezza molecolare degli idrocarburi e degli alogenoderivati risulta superiore alla calcolata.

⁽¹⁾ Cfr. Landolt-Börnstein, Tabellen, III Auf., pag. 470.

⁽²⁾ Sostituendo, nella formola $K = 0,0198 \frac{T^2}{w}$, a w il valore 11,7, si ricava $K = 252,18$, che per strana coincidenza concorda in modo quasi perfetto con la costante 253,5 stabilita sperimentalmente da Timmermans!

⁽³⁾ C. C., 1899, I, pag. 244.

⁽⁴⁾ Billet (Institut, 1855, pag. 292; J. B., 1855, pag. 46), trova che la densità dello iodio fluido a 107° è $d = 4,004$; secondo Drugmann e Ramsay, è 3,706 al punto di ebollizione (184°,5) dell'alogeno.

⁽⁵⁾ Cfr. Beckmann, Z. phys. Chem., II, pag. 715 (1888); Garelli e Bassani, Gazz. chim. ital., 1901, pag. 407; Olivari, Rend. Acc. Lincei, serie 5ª, 1° sem., pag. 723 (1912).

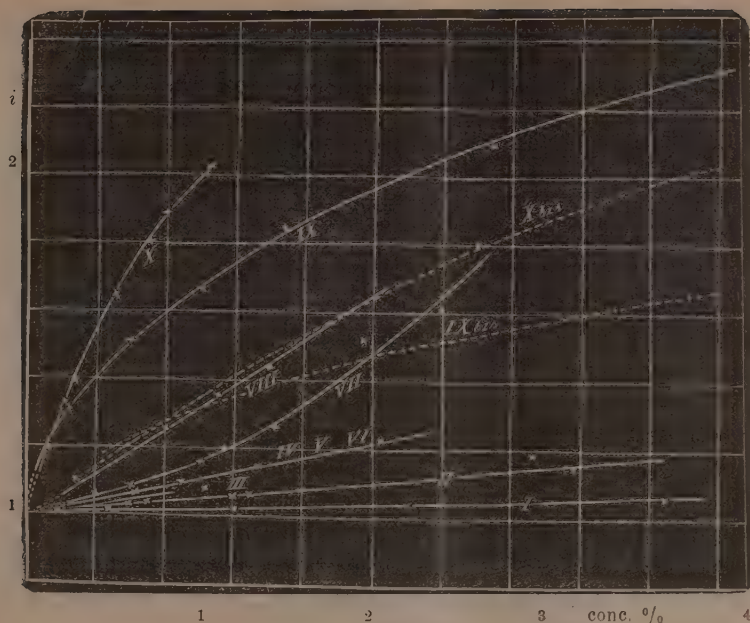


FIG. 1.

I. iodoformio; II dibromobenzolo; III azonbenzolo; IV naftalina; V difenile; VI dinitrobenzolo; VII anidride benzoica; VIII fenantrenchinone; IX ac. β -iodopropionico; X ac. benzoico.

TAV. III.

conc. %	Δ	PM	conc. %	Δ	PM
I. Iodoformio $\text{CHI}_3 = 394$			VII. Anidride benzoica $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = 226$		
0.4672	0.25	398.1	0.2110	0.20	225
1.200	0.635	402.5	0.4372	0.39	238.8
2.256	1.17	410.7	0.8910	0.715	265.4
3.714	1.89	418.6	1.433	1.07	285.2
II. p Dibromobenzolo $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 = 236$			2.422	1.43	360.7
0.5401	0.48	239.7	0.5495	0.48	243.9
1.226	1.05	248.7	2.022	0.84	260
3.173	2.48	272.5	1.942	1.19	347.6
5.322	3.78	299.9	2.632	1.38	406.4
0.3555	0.32	236.7	0.5148	0.45	243.7
0.7542	0.655	245.3	1.153	0.90	272.8
1.321	1.12	251.2	VIII. Fenantrenchinone $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O} = 208$		
2.932	2.26	276.4	0.2737	0.25	233.2
4.459	3.22	295	0.8081	0.66	261.4
III. Azobenzolo $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2 = 182$			1.1090	0.84	281.2
0.2883	0.34	180.6	1.415	1.01	298.4
0.5433	0.61	186	1.799	1.16	330.3
1.071	1.16	196.7	IX. Ac. β -Iodopropionico $\text{C}_3\text{H}_5\text{J.COOH} = 199.8$		
IV. Naftalina $\text{C}_{10}\text{H}_8 = 128$			0.2400	0.195	262.1
0.2690	0.44	130.2	0.5980	0.42	302.2
0.6380	1.005	135.2	1.001	0.645	330.8
1.340	1.935	147.6	1.562	0.905	368.2
V. Difenile $\text{C}_{12}\text{H}_{10} = 154$			2.712	1.39	416.4
0.1936	0.265	155.6	3.968	1.83	462.0
0.4878	0.64	164.4	X. Ac. benzoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COOH} = 122$		
0.9060	1.135	169.9	0.2752	0.345	170
1.415	1.68	179.4	0.6889	0.67	219
2.056	2.34	187	0.2323	0.305	161.8
VI. p. Dinitrobenzolo $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 = 168$			0.5257	0.56	201
0.3400	0.42	172.4	0.8027	0.74	230.4
0.8428	0.995	180.4	1.039	0.88	250.5

Per questi corpi, l'anomalia scomparirebbe riferendo gli abbassamenti crioscopici alle concentrazioni in volume; al contrario, essa persiste, benchè attenuata, per gli acidi β -iodopropionico e benzoico, come dimostrano i seguenti calcoli:

La densità dello iodio fuso e quella di due soluzioni iodiche all'1 %, l'una di acido β -iodopropionico e l'altra di ac. benzoico, determinate a 115° e comparate all'acqua a 15°, sono rispettivamente $d = 3,97$, $d' = 3,91$ e $d'' = 3,87$, e quindi i loro volumi specifici risultano $v = 0,2518$, $v' = 0,2558$ e $v'' = 0,2584$. Con questi valori, sostituiti nella equazione lineare $x = v + (v' - v)c$, si ricavano senza errore sensibile i volumi specifici delle soluzioni di concentrazioni in peso c comprese nell'intervallo 0 — 1 %. Il quoziente $\frac{c}{x}$ darà le concentrazioni per 100 cc. di soluzione in un intervallo 0 — 4 % circa; il che basta per il nostro scopo.

Ora, col nuovo calcolo delle percentuali in volume, i pesi molecolari relativi agli acidi β -iodopropionico e benzoico assumono l'andamento rappresentato dalle curve punteggiate IX *bis* e X *bis* della fig. 1^a, vale a dire un andamento ascendente ancora ben manifesto. Ciò attesta che lo iodio è un mezzo dotato di proprietà associanti rispetto alle sostanze organiche ossidrilate, com'era prevedibile dall'analogia col bromo.

Intermedio fra gli idrocarburi e gli acidi decorre il comportamento crioscopico dell'anidride benzoica e del fenantrenchinone; sembrerebbe che anche questi composti ossigenati possedessero una lieve tendenza alla polimerizzazione (¹).

Infine vi è luogo a ricercare quale influenza sull'andamento dei pesi molecolari abbia la verosimile formazione di iodocomplessi $I_m \cdot R_n$ tra il solvente e le sostanze organiche, complessi che nel fuso dovrebbero esistere in equilibrio di dissociazione coi componenti. Disgraziatamente, se *a priori* è facile la previsione tenendo conto del valore di n , nel caso pratico nulla possiamo dire di preciso intorno alla proporzione e alla complessità dei prodotti $I_m \cdot R_n$ (²). Forse l'alta temperatura di esperienza e la facile dissociabilità di questi composti molecolari rendono di importanza secondaria la supposta solvatazione.

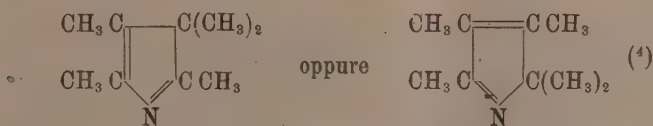
Beckmann non eseguì esperienze crioscopiche con sostanze organiche, ad eccezione dello iodoformio di cui si servì per determinare la costante d'abbassamento molecolare dell'iodio.

(¹) In generale le anidridi e i chetoni si comportano normalmente in mezzi associanti. Vedi però Mascarelli e Vecchiotti, Gazz. chim. ital., 40 (1912), 1^a, pag. 106.

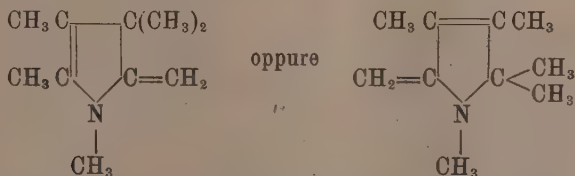
(²) Olivari, Rend. Acc. Lincei, vol. XX, serie 5^a, 1° sem., pag. 470 (1911).

Chimica. — *Sulle basi che si formano per la alchilazione dei pirroli* ⁽¹⁾. Nota I di G. PLANCHER e C. RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

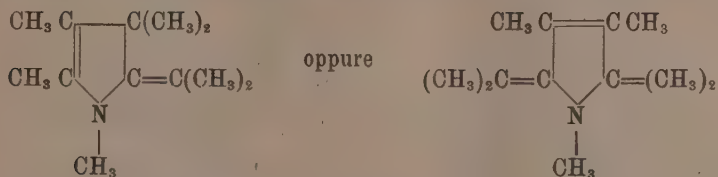
Dall'azione dello ioduro di metile sul sale sodico dell'acido pirrolcarbonico ⁽²⁾ prende origine una base che contiene cinque atomi di carbonio in più del pirrolo, che fu ritenuta una tetrametilidropiridina, ma che, secondo le idee risultanti dallo studio dei prodotti analoghi dell'indolo, studio fatto da Plancher e dai suoi allievi ⁽³⁾, deve ritenersi una pentametilpirrolenina della formula $C_9H_{15}N$, ossia:



Metilando il N-metilpirrolo o ulteriormente questa base, si ottiene l'alcaloide con un metile in più, analogo alla base di Fischer, cioè la pentametilmtilenpirrolina della formula $C_{10}H_{17}N$, ossia:



e da questa, successivamente, una base con altri due metili in più, $C_{12}H_{21}N$, cioè:



vale a dire una pentametilisopropilidenpirrolina.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito parte nel Laboratorio di Chimica agraria di Bologna e parte in quello di Chimica generale di Parma (1906-1912).

⁽²⁾ Ciamician e Anderlini, Gazz. chim. it., 18, 557 (1888); 19, 102 (1889); Ber., 21, 2855; 22, 656; Anderlini, Gazz. chim. it., 20, 55 e 61.

⁽³⁾ Vedi questi Rendiconti, dal 1897 al 1908.

⁽⁴⁾ In queste formole è sottintesa la forma tautomera di metilenpirroline (vedi questi Rendiconti, vol. XV, anno 1906, 2° sem., pag. 557).

Il pirrolo assume successivamente cinque, sei, ed otto metili, trasformandosi in basi derivanti da forme tautomere del pirrolo (pirrolenine) e da metilénpirroline.

Noi abbiamo ripreso lo studio di queste basi fin dal 1905 nel laboratorio di chimica agraria di Bologna, e pubblichiamo soltanto oggi i risultati di allora, mentre uno di noi pubblicherà i risultati delle sue nuove ricerche che dimostrano la perfetta analogia tra pirrolo e indolo nella metilazione protratta.

Per avere una prova della costituzione di queste basi, abbiamo fatto agire lo ioduro di metile sopra il 2-5-dimetilpirrolo, sul 2-4-5-trimetilpirrolo e sul 2-5-metilisopropilpirrolo. Se la distribuzione dei metili nella terza base è quale l'abbiamo supposta, essa può formarsi da tutti e tre questi pirroli.

Noi non siamo riusciti a stabilire questo in modo assolutamente sicuro; ma i dati delle nostre esperienze meritano tuttavia di essere qui riportati.

La quantità di sostanza adoperata era troppo scarsa, e non giudicammo necessario di ripetere l'esperienza con nuovo materiale, giacchè ora uno di noi ha ripreso il quesito da un altro punto di partenza.

AZIONE DELLO IODURO DI METILE SUL METILISOPROPILPIRROLO.

Il metilisopropilpirrolo impiegato fu ottenuto col metodo di Tiemann e Semmler ⁽¹⁾ dall' α - α' -dimetilacetoniacetone ⁽²⁾ e trovammo che il punto di ebollizione del pirrolo puro, a 20 mm. di pressione, è 89-90°.

Noi saldammo in tubo chiuso a 140°, per 10 ore, 3 grammi del pirrolo con 5 grammi di alcool metilico, 3 cm³ di ioduro metilico e 5 grammi di carbonato potassico calcinato. La massa era annerita fortemente: venne acidificata fortemente con acido cloridrico e distillata al vapor d'acqua per scacciarne lo ioduro metilico eccedente e l'alcool. Il residuo venne alcalinizzato con potassa e distillato di nuovo al vapore. Passò con l'acqua un olio che galleggiava, il quale venne estratto con etere, concentrato, seccato su potassa fusa e quindi distillato nel vuoto. La maggior parte distillò alla pressione di 16 mm., a 70-75°.

Ha carattere basico netto, ma sembra una miscela dei diversi gradi di metilazione. Per giungere al prodotto di metilazione definitivo, fu sottoposto a nuova metilazione; cioè: fu chiuso in tubo con eccesso di ioduro metilico, e riscaldato per 5 ore a 100°. Il contenuto reagisce già a freddo, e, lasciandolo a sè, separa dei cristalli; dopo riscaldamento era in parte cristallizzato, ma era fortemente imbrunito e alquanto resinificato.

⁽¹⁾ Ber., 30, I, 434.

⁽²⁾ Chem. Centralblatt, 1897, I, 495; e Ber., 35, I, 1181.

Distillato al vapor d'acqua prima a reazione acida, fu poscia alcalizzato e diede un prodotto basico in parte disciolto, in parte galleggiante in gocce. Fu svaporato a secco con acido cloridrico e poi rimesso in libertà con alcali e quindi svaporato di nuovo con acido cloridrico per resinificare i pirroli. Infine si ottenne un cloridrato pochissimo colorato, che, per aggiunta di cloruro aurico, dà un cloroaurato dapprima oleoso, che in seguito solidifica, e, cristallizzato ripetutamente dall'alcool assoluto, si separa in aghi o fogliette giallo-chiari che fondono a 86-87° in modo non perfettamente netto.

L'analisi dimostra che esso è il cloroaurato di una base $C_{12}H_{21}N$.

Calcolato per $C_{12}H_{21}NAuCl_4$		Trovato	
		I	II
C %	27,73	27,60	—
H "	4,27	4,56	—
Au "	37,98	—	37,83

Non ostante la corrispondenza dell'analisi, avemmo il dubbio che non fosse perfettamente puro, ma che fosse leggermente inquinato da isomeri; per la piccola quantità, non lo ricristallizzammo dall'acido cloridrico diluito.

Avrebbe dovuto essere identico a quello preparato da Anderlini, cioè fusibile a 99,5°-100,5° ⁽¹⁾.

Stabilimmo quindi di farne il confronto più preciso, ripreparando il prodotto di Anderlini.

Ripetemmo la reazione di Ciamician e Anderlini ⁽²⁾, e frazionammo la miscela delle due basi, come ci venne indicato da A. Piccinini (inedita), per mezzo dei pierati; ne ottenemmo così un pierato fondente a 168°.

Per confermare che si trattava del pierato della base $C_9H_{15}N$ di Ciamician e Anderlini, ne liberammo la base e ne facemmo il cloroaurato che fonde a 109° ⁽³⁾ e che, all'analisi, ci diede il seguente risultato:

Calcolato per $C_9H_{15}NAuCl_4$		Trovato
Au %	41,33	41,28

Sulla base C_9H_{15} , liberata dal pierato, facemmo agire lo ioduro di metile in eccesso, e scaldammo a lungo in apparecchio a ricadere, con lieve pressione di mercurio (40 cm.). Si preparò un prodotto cristallino deliquescente. Questo fu decomposto con potassa ed estratto con etere, dopo aver eliminato l'eccesso di ioduro di metile; la base così ottenuta, fu trattata di nuovo a ricadere con ioduro di metile.

Scacciato lo ioduro in eccesso, restò un prodotto in parte solido, che, decomposto con potassa, venne distillato al vapore. La base così ottenuta,

⁽¹⁾ Gazz. chim. ital., 20, 62 e 63.

⁽²⁾ Gazz. chim. ital., 18, 559-572.

⁽³⁾ Gazz. chim. ital., 18, 559.

fu disciolta in acido cloridrico, condotta a secco, ripresa con acqua e, filtrato il cloridrato previa aggiunta di acido cloridrico, fu trattata con cloruro aurico. Ne precipitò un cloroaurato giallo che, cristallizzato più volte dall'acido cloridrico, fondeva a 99-100° (mezzo grado più basso di quanto descrive Anderlini), corrispondente alla base $C_{12}H_{21}N$ come lo conferma l'analisi:

Calcolato per $C_{12}H_{21}NAuCl_4$		Trovato
Au %	37,98	37,89

Quindi, il cloroaurato di identica composizione, ottenuto dal metilisopropilpirrolo e che fonde a 86-87°, non è identico a quello di Anderlini, oppure è ancora alquanto impuro.

Sembra propendere per questa ipotesi il fatto che, mescolando il cloroaurato dal metilisopropilpirrolo con un poco di quello di Anderlini, il punto di fusione non viene abbassato; ma questa prova non è decisiva perchè può darsi che non si tratti di veri punti di fusione, ma di punti di decomposizione.

Per decidere questa questione, occorre utilizzare altri derivati, giacchè i cloroaurati, per la loro alterabilità, non si prestano ad una completa purificazione.

Abbiamo tentato anche di arrivare a prodotti unici purificando le basi intermedie con 4 e 5 atomi di carbonio in più del metilisopropilpirrolo, ma senza buon risultato.

Il prodotto che si forma dal metilisopropilpirrolo con quantità deficiente di ioduro di metile è una miscela delle due basi $C_{11}H_{19}N$ e $C_{12}H_{21}N$; ed il cloroaurato che se ne ottiene fonde, dopo diverse cristallizzazioni dall'acido cloridrico, a 100°, e la sua composizione sta tra quella di cloroaurati rispettivi.

	Calcolato per		Trovato	
	$C_{11}H_{19}NAuCl_4$	- per $C_{12}H_{21}NAuCl_4$	I	II
C %	26,13	27,73	26,96	26,86
H "	3,99	4,27	4,27	4,55

Ripetuta l'operazione e cristallizzato il cloroaurato dall'alcool anzichè dall'acido cloridrico, si ebbe un cloroaurato dal punto di fusione più basso: 95°. La sua composizione si avvicina di più a quella fissata nella formula $C_{12}H_{21}N$.

Calcolato per $C_{12}H_{21}NAuCl_4$		Trovato
C %	27,73	27,21
H "	4,27	4,42

Probabilmente, anche il prodotto di Anderlini non è completamente puro; e anche le sue ricerche vogliono forse essere ripetute, cambiando tecnica, chè i cloroaurati poco si prestano a identificazioni.

Per concludere: le nostre esperienze hanno avuto questo risultato di mostrarci la via da seguire per porre in chiaro il quesito.

È probabile che fra tutti quelli ottenuti, il prodotto più puro sia quello avuto dal metilisopropilpirrolo, e che gli altri siano miscugli, per cui si dovrà ripetere in altro modo e per altra via la preparazione della tetrametilisopropilidenmetilpirrolina.

Se le basi delle due diverse provenienze risulteranno identiche (il che, a nostro modo di vedere, non è escluso dalle nostre esperienze), la costituzione di questa base sarà provata, giacchè data la sua provenienza dal metilisopropilpirrolo, risulteranno fissate le posizioni di un metile e dell'isopropile.

Per fissare la posizione degli altri metili, abbiamo altresì cercato di ottenere queste basi dal 2-4-5-trimetilpirrolo di Korschum (1) e dall' α - α' -dimetilpirrolo.

Grammi 3 di trimetilpirrolo, 3 cm³ di ioduro di metile, 5 grammi di alcool metilico e 7 grammi di carbonato potassico calcinato, furono scaldati in tubo chiuso, per 10 ore, a 140°.

La base ottenuta, come è detto negli altri casi, fu convertita nel cloroaurato: questo cristallizza in aghi gialli, fondenti nettamente a 100° dopo varie cristallizzazioni dall'alcool.

L'analisi ha dimostrato che la sua composizione corrisponde a quella della base C₁₀H₁₇N di Ciamician e Anderlini, cioè la tetrametilmetilen-n-metilpirrolina.

Calcolato per C ₁₀ H ₁₈ N Au Cl ₄	Trovato
C % 24,43	24,44
H 3,69	4,05
Au 40,15	40,09

Operando analogamente sull' α - α' -dimetil-pirrolo abbiamo ottenuto un cloridrato semisolido che ci diede indizio di contenere anche alquanto base C₉H₁₅N, perchè ne ottenemmo piccole quantità del picrato fusibile a 168° di questa base. Non ripetemmo le prove.

In altre Note saranno esposti i risultati ottenuti dal tetrametilpirrolo con ioduro di metile e col cloroformio, i quali a nostro modo di vedere, risolvono il quesito.

(1) Questi Rendiconti, vol. XIV, serie 5^a, 1^o sem, pag. 392.

Chimica. — *Sulle basi che si formano per la alchilazione dei pirroli* ⁽¹⁾. Nota II di G. PLANCHER e T. ZAMBONINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota da noi pubblicata in questi Rendiconti sul tetrametilpirrolo ⁽²⁾ è detto che noi avevamo ripreso le esperienze iniziate da Plancher e Ravenna sulle basi ottenute per metilazione del pirrolo da Ciamician e Anderlini, e vi sono preannunziati gli studî sui diversi dimetil- e trimetilpirroli ed altri pirroli alchilati, che si stavano compiendo in questo laboratorio, sempre per studiare l'alchilazione del pirrolo C_3H_3N , che ha un metile di meno della prima base di metilazione del pirrolo $C_9H_{15}N$ ⁽³⁾.

Nella Nota immediatamente precedente a questa, sono esposte le ricerche fatte in parte col dott. Ravenna fino dal 1906, e giammai abbandonate da uno di noi (Plancher), pur lasciando campo ad altri problemi urgenti di ricerca. Ciò prova che da quando Plancher ha chiarito la costituzione e le reazioni delle basi risultanti dall'alchilazione dell'indolo, ha subito pensato a quelle delle analoghe dei pirroli e non ha smesso di occuparsene. Solamente il desiderio di pubblicare un assieme di ben coordinate ricerche lo ha distolto da ulteriori pubblicazioni.

In questa Nota comunichiamo i risultati ottenuti col *tetrametilpirrolo*, ed alcuni tentativi su alcuni *pirroli terziarii*.

Azione del joduro di metile sul 2-3-4-5 tetrametilpirrolo. — Il tetrametilpirrolo reagisce, anche a bassa temperatura, con lo ioduro di metile, ma molto lentamente. Facendo ricadere del tetrametilpirrolo con ioduro di metile in presenza di idrato potassico o di carbonato al 10 %, si possono ottenere piccole quantità di basi; miglior rendimento si ha scaldando in tubi chiusi.

Si chiudono, in tubo, grammi 3 di tetrametilpirrolo con grammi 3 di carbonato potassico calcinato, 6 grammi di ioduro metilico e poco alcool metilico; e si scaldano per 15 ore, a 110°. Il contenuto dei tubi, bruniccio, si asporta completamente in un pallone acidificandolo con acido cloridrico. Si distilla al vapor d'acqua la parte non basica; indi il contenuto del pallone raffreddato e filtrato, vien sottoposto di nuovo a distillazione al vapor d'acqua previa alcalizzazione.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma.

⁽²⁾ Rend. Accad. Lincei, vol. XXI, serie 5ª, 1° semestre, pag. 599 (Seduta 5 maggio 1912).

⁽³⁾ Gazz. Chim. ital., 18, 557; 20, 55 e 61; 19, 102.

Si ottiene così nel distillato una sostanza oleosa, fortemente alcalina, poco colorata, che, fra gli altri, ha un odore mentolico, così simile a quello di alcune indolenine da essere scambiato.

Il distillato fu debolissimamente acidificato; si sciolse così gran parte dell'olio galleggiante, e la parte indisciolta cristallizzò. Fu estratta con etere seccata su carbonato potassico calcinato e tirato a secco.

Ricristallizzata dall'etere di petrolio, fuse a 109°. È del tetrametilpirrolo inalterato.

La soluzione acida contiene le basi salificate. Fu condotta a secco a bagnomaria, e lasciò uno sciroppo, che lentamente cristallizzò in una massa fibroso-raggiata, intrisa di uno sciroppo denso.

Fu decomposto con alcali, distillato, e di nuovo tirato a secco con acido cloridrico; e così per due volte. Il residuo acquistava un aspetto sempre migliore. Infine fu sciolto in poca acqua, trasportato in palloncino, saturato con potassa, e distillato al vapor d'acqua finchè passava della base.

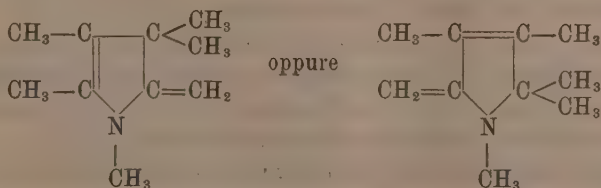
L'avemmo, così, raccolta in poco disillato. La si estrasse per 10 volte con etere. L'etere fu concentrato, seccato con potassa fusa, e distillato. Lasciò un residuo oleoso, rossiccio-brunastro, che distillato nel vuoto a 12 mm., passò per la maggior parte tra 75°-95°.

Ridistillata a pressione ordinaria in corrente di idrogeno secco, si divise in due frazioni, una bollente a 175-183°, l'altra a 183-200°.

La seconda frazione, sciolta in etere anidro, fu convertita in cloridrato con acido cloridrico secco.

Questo si separa sotto forma di una massa nevosa bianca, che presto si colora in roseo. Questo cloridrato fu separato, sciolto in poco alcool assoluto e riprecipitato con etere. È estremamente deliquescente; fonde verso 125°; a 200° svolge delle bollicine gassose, e, raffreddandolo, si risolidifica. Non si presta alla purificazione della base.

La sua soluzione acquosa si conserva bene; ad essa fu aggiunta della soluzione satura di picrato sodico sino a che non s'intorbidava più. Precipitò così un picrato giallo arancio, che, ripetutamente cristallizzato dall'alcool, fonde nettamente a 148°. Corrisponde alla base $C_{10}H_{17}N$ = *pentametilmetilenpirrolina*:



Calcolato per $C_{10}H_{17}N \cdot C_6H_5N_3O_7$

C %	50,53
H "	5,26

Trovato

I	II
50,58	50,51
5,79	5,66

Un'altra parte del cloridrato fu trasformata in cloroaurato. Questo cristallizza dall'acqua cloridrica in squamette sottili che fondono a 101°-102° e si decompongono verso 220°. È il cloroaurato della stessa base.

Calcolato per $C_{10}H_{18}N.Au.Cl_4$

Trovato

		I	II	III
C %	24,44	24,81	—	—
H "	3,66	4,13	—	—
Au "	40,12	—	39,97	40,07

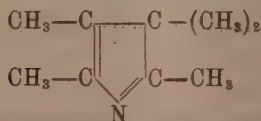
La base separata da questi due sali ha odore dolciastro debolmente geranico, che ricorda quello della base di Fischer dagli indoli, la quale è sua perfetta analoga, in quella serie.

Le acque madri alcooliche del cloridrato contengono invece in prevalenza la base $C_9H_{15}N$. Furono tirate a secco, riprese con acqua e filtrate. La base liberatane bolli nel vuoto fra 70-90° a 26 mm.

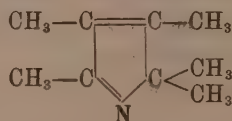
Si ridisciolse il cloridrato in alcool e si precipitò con etere. Disciolto di nuovo in acqua, si precipitò con picrato sodico.

Diede così un picrato giallo-chiaro, poco solubile in alcool freddo, che fonde a 168-169°.

Esso è il picrato della base $C_9H_{15}N =$ *pentametilpirrolenina*.



oppure



Calcolato per $C_9H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$

Trovato

C %	49,18
H "	4,91

49,06
5,22

Con potassa, libera una base che ha odore grato e rinfrescante, tra il mentolico ed il canforico, quale si riscontra in alcune indolenine e come è frequente in composti aventi due metili o in genere due alchili gemelli attaccati ad un complesso nucleare.

È notevole, poi, anche questa coincidenza:

La base $C_9H_{15}N$ dà un picrato giallo-chiaro; la base $C_{10}H_{17}N$ dà un picrato giallo-aranciato; precisamente come fanno la trimetilindolenina e la trimetilmetilenindolina, che rispettivamente, nella serie dell'indolo, corrispondono alla prima ed alla seconda di queste basi ⁽¹⁾.

Ottenute così queste basi dal tetrametilpirrolo, per procedere a graduali reazioni tentammo di avere dallo stesso il pentametilpirrolo mediante il

(¹) Gazz. Chim. ital., 28, II, 427, 428, 372; Liebig's Annalen, 242, 355.

composto alogenomagnesiaco col metodo di B. Oddo ⁽¹⁾. Il tetrametilpirrol così ci diede, invece, solo la base $C_9H_{15}N$.

Si preparò il reattivo nel modo consueto in soluzione eterea da 2,4 di magnesio e da grammi 14 di ioduro di metile; alla soluzione si aggiunsero 10 grammi di tetrametilpirrolo sciolto in etere, ed a poco a poco si scaldò: e quando fu cessato lo svolgimento di metano, si scacciò l'etere completamente.

Alla pece bruniccia rimasta si aggiungono a poco a poco 15 grammi di ioduro di metile ben secco.

Si scaldò per 12 ore a bagnomaria. Dopo un paio di ore, comparve sostanza di aspetto cristallino. Trattandola con acqua e ghiaccio, la massa si sciolse.

Al vapor d'acqua passò una base di odore mentolico, più leggera dell'acqua. Si estrasse dall'acqua con etere saturandola prima con idrato e carbonato potassico. Bolle a 100 mm. tra 70-95°; contiene un poco di pirrolo inalterato. Il rendimento è buono.

La base fu trattata in soluzione alcoelica con soluzione satura alcoolica di acido pierico: se ne separò il pierato fondente a 168-169°, in quantità corrispondente alla quasi totalità della base. Fu ripetutamente cristallizzato, e fonde a 168-169°. All'analisi ha dato buoni risultati:

Calcolato per $C_9H_{15}N.C_8H_5N_3O_7$		Trovato
C %	49,18	49,27
H "	4,91	5,28

La base liberata dal pierato, ha odore mentolico talmente simile a quello della β - β -dietil- α -metilindolenina, da metilchetolo e ioduro di etile ⁽²⁾, da poter essere scambiata con questa.

È notevolmente stabile all'aria ed alla luce; come quella, reagisce con acido nitroso ⁽³⁾, bolle ad 88-90° a 75 mm., oppure a 160-162° a pressione ordinaria.

Questa è la prima di tali basi che sia stata ottenuta allo stato puro. Il suo pierato, fusibile a 168°, si presta bene a purificarla, tanto se essa provenga dall'azione dello ioduro metilico in tubi chiusi, quanto se provenga da quella sul composto alogenomagnesiaco. In essa, e nella sua omologa $C_{10}H_{17}N$ restano fissati i posti di 4 metili.

L'aspetto, la proprietà, ed il comportamento di queste basi ci hanno dato la convinzione che siano da formularsi analogamente a quella degli indoli; ciò è provato meglio dall'azione del cloroformio sul tetrametilpirrolo, che pubblicheremo subito, e da altre reazioni che abbiamo allo studio. Esse sono veramente derivati dal nucleo pirrolico, e non dal nucleo piridico.

⁽¹⁾ Gazz. Chim. ital., 41, I, 229, 231.

⁽²⁾ Gazz. Chim. ital., XXVII, I, 397 e XXVIII, I, 408, II, 333 e segg.

⁽³⁾ Ibidem., 23, II, 406 e segg.

Trovo qui opportuno di accennare che gli eteri degli acidi *carbopirrolici* metilati all'azoto, non completano la loro metilazione nel nucleo, anche se trattati lungamente e ad alta temperatura con metilato sodico in tubo chiuso.

Così l'etere 1-etil-2-5-dimetil-3-4-dicarbopirrolico da noi appositamente preparato, e così pure l'etere 1-2-5-trimetil-3-4-dicarbopirrolico di Knorr ⁽¹⁾, non perdono i loro gruppi carbossialchilici per metilarsi completamente, ma semplicemente si saponificano, a differenza dell'etere di Korschum ⁽²⁾ e degli altri eteri di pirroli secondarii che danno tetrametilpirrolo secondario.

Così pure l'1-2-5-trimetilpirrolo terziario resta inalterato anche se scaldato a 260° per 15 ore con metilato sodico.

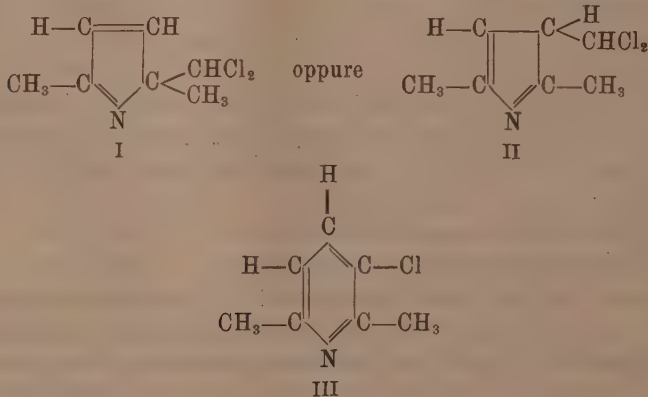
Sembra quindi accertato che, perchè il metilato sodico reagisca sui pirroli è necessario che abbiano l'idrogeno imminico libero; cosicchè i pirroli terziarii non reagiscono.

Così pure l'1-etil-3-5-dimetilpirrolo resta inalterato col metodo del composto alogenomagnesiaco. Anche qui i pirroli terziarii non reagiscono.

Di questi ultimi fatti riferiremo altrove diffusamente.

Chimica. — Azione del cloroformio sul tetrametilpirrolo ⁽³⁾.
Nota III di G. PLANCHER e T. ZAMBONINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota pubblicata su questi Rendiconti, uno di noi, con U. Ponti ⁽⁴⁾, ha mostrato che il 2-5-dimetilpirrolo con cloroformio dà diversi prodotti, cioè: oltre la rispettiva aldeide 2-5-dimetil-3-metilalpirrolo, una dimetildiclorometilpirrolenina I, oppure II, e la 2-6-dimetil-3-cloropiridina III.



⁽¹⁾ Ber. 18, 303.

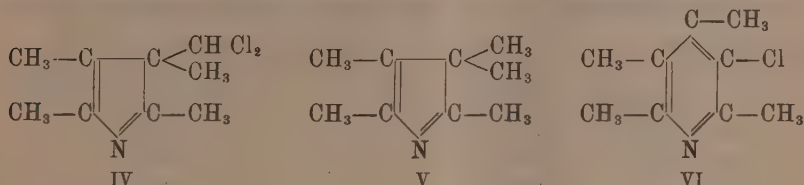
⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XIV, serie 5^a, 1° sem., pag. 392.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Parma.

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, XVIII, serie 5^a, 2° sem., pag. 469.

Questo fatto è importante, perchè stabilisce che il cloroformio, nei pirroli come negli indoli, primariamente agisce in modo perfettamente analogo agli ioduri alcoolici, dando rispettivamente una diclorometilpirrolenina o diclorometilindolenina, e che questi prodotti perdono in seguito una molecola di acqua dando le basi cloropiridiche o clorochinoliniche rispettivamente (¹). Che a questi diclorometilderivati competa realmente questa formula, è dimostrato perchè la β -diclorometil- β -metil- α -metilindolenina reagisce con acido nitroso dando un'aldossima a struttura indoleninica, perchè convertibile in nitrile nel modo perfettamente caratteristico per le indolenine (²).

Se tali gradi si possono realizzare anche col tetrametilpirrolo, si dovrà da esso ottenere una diclorometiltetrametilpirrolenina (IV) [analoga alla pentametilpirrolenina (V): $C_9H_{15}N$, di Ciamician e Anderlini] e da essa si dovrà passare alla clorotetrametilpiridina (VI), con allargamento del nucleo.



ma, accertata la costituzione pirroleninica per la base (IV) dovrà dedursi per analogia la stessa costituzione per la base (V) che le assomiglia.

In attesa di passare direttamente dalla prima alla seconda base, o almeno al suo prodotto di idrogenazione (il che sarà conclusivo), mostreremo, in questa Nota, che le nostre speranze si sono avverate e che la base diclorometilica è realmente analoga alla pentametilpirrolenina, e quindi ambedue debbono realmente avere nucleo pirrolico.

AZIONE DEL CLOROFORMIO SUL TETRAMETILPIRROLO.

Grammi 12 di tetrametilpirrolo, sciolti in 120 di alcool assoluto e addizionati di gr. 60 di cloroformio, furono trattati goccia a goccia con gr. 28 di potassa sciolti in gr. 28 di acqua e 200 di alcool assoluto. Terminata l'aggiunta, furono scaldati a bagno-maria per un'ora circa. Il liquido a grado a grado colorandosi, era divenuto verde cupo. Si filtrò il cloruro di potassio formatosi; e il filtrato fu distillato al vapor d'acqua.

Prima passò del cloroformio, poi l'alcool sempre più diluito, ed in fine nell'acqua cominciarono a separarsi delle gocce gialle di reazione alcalina

(¹) G. Plancher, Lieben's Festschrift, pp. 628 e seg.; Ciamician e Dennstedt, Gazz. chim. ital., 11, 300, e 12, 221-222; Ciamician e Silber, ibid., 15, 186, e 17, 11; C. U. Zanetti, ibid., 23, 11, 294; Plancher, Gazz., 30, II, 558; Plancher e Testoni, questi Rendiconti, 10, I, 304; Plancher e Carrasco, ibid., 13, I, 573; 13, I, 632; 14, I, 62; 14, I, 704.

(²) Plancher e Carrasco, questi Rendiconti, 14, I, 163.

e di odore mentolico più leggero e con una gradazione amarognola, come quello della pentametilpirrolenina. Queste gocce furono disciolte in acido cloridrico fino a leggerissima acidità: e la soluzione, sbattuta ripetutamente con etere, cedette inalterato il tetrametilpirrolo.

Il liquido, ancora colorato, fu privato dell'etere disciolto, con un'energica corrente di anidride carbonica. In seguito fu concentrato e filtrato dopo raffreddamento; aggiungendovi ammoniaca in piccola quantità, precipitano porzioni di base colorata che solidificano, e che, separate per filtrazione, lasciano poco colorata la soluzione.

Ulteriori aggiunte di ammoniaca fan precipitare una base solida che si separa per filtrazione alla pompa, si secca per bene su calce viva nel vuoto e quindi si cristallizza dall'etere di petrolio bollente, a 50°.

Si ha così in grossi cristalli, incolori, belli, duri, che fondono a 86-87°. Essa tende ad alterarsi all'aria: diventa rosea e dà quindi numeri un poco larghi, all'analisi, che però non lasciano dubbi sulla sua composizione.

Calcolato per $C_9H_{18}NCl_2$		Trovato
C %	52,44	53,02
H "	6,31	6,82

Probabilmente perde acido cloridrico nelle operazioni stesse di cristallizzazione, il che spiega il maggior contenuto in carbonio e in idrogeno. Ha odore mentolico grato, simile a quello della pentametilpirrolenina, ma più leggero; e, come questa, tenuta allo stato solido e secca, non si colora molto nemmeno alla luce. Questa base, come le indolenine, reagisce con acido nitroso e dà delle scagliette lievemente gialle, che fondono intorno a 155°.

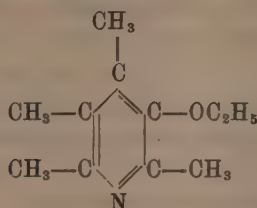
La base dà un picrato fortemente insolubile in alcool, di colore arancione, difficile a purificarsi, fusibile intorno a 189°.

Le acque madri e le prime porzioni, e così pure l'etere di petrolio della cristallizzazione, contengono altre basi che, tutte insieme unite, furono messe da parte per un'ulteriore ricerca per quando si avrà maggior materiale.

AZIONE DELL'ETILATO SODICO SULLA DICLOROMETILTETRAMETILPIRROLENINA.

Gr. 2 di base furono chiusi in tubo con 20 grammi di etilato sodico al 10 %, e furono scaldati 3-4 ore a 120-160°. Il prodotto, distillato al vapor d'acqua e liberato dall'alcool, è costituito da una base oleosa che fu estratta con etere; non era un prodotto unico, non la studiammo a fondo, ma da essa ottenemmo, fra l'altro, un picrato che dall'alcool bollente si separa in piccolissimi aghi che fondono a 124° e più non contengono cloro.

La sua analisi corrisponde a quella di una ossietiltetrametilpiridina

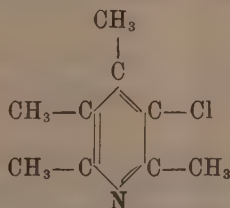


Un termine simile non era stato preparato nelle altre serie.

	Calcolato per $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$	Trovato
C %	50,00	49,76
H "	4,94	5,51
N "	13,77	13,91

Non potemmo studiare meglio la base di questo picrato. Liberata dal picrato, mostra odore come di chinaldina, ma alquanto pungente.

È facile capire come essa possa formarsi. Se, invece di adoperare l'etilato sodico, si fa agire sulla diclorobase primitiva una soluzione idroalcolica avviene l'allargamento del nucleo a base cloropiridica. Il prodotto basico così ottenuto viene trasformato in picrato, frazionatamente, in soluzione di acetone; e, oltre al poco picrato della diclorobase che è il primo a separarsi, precipitano dei cristalli fusibili dapprima a 145° e che, lavati con acetone sulla piastrina assorbente e cristallizzati quattro volte dall'alcool assoluto, fondono a 152° e si presentano in scaglette giallo-cupo. Sono del picrato della clorotetrametilpiridina.



	Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cl}$	Trovato
C %	45,16	45,26
H "	3,76	4,22
N "	14,08	14,16

La base ha odore quasi chinolinico, ma noi non abbiamo potuto studiarla meglio.

È assai laborioso, ottenere il prodotto di partenza, il tetrametilpirrolo; quando è preparato, bisogna adoperarlo subito perchè si altera, cosicchè

le ricerche procedono con grande lentezza, e dopo poco, occorre cominciare da capo. Dippiù, i prodotti sono costosissimi.

Ripeteremo questa reazione, allo scopo di completare lo studio delle due basi.

Ad ogni modo, i fatti elencati ci sembrano già molto concludenti per la costituzione anche dei prodotti dello ioduro di metile sul tetrametilpirrolo.

In queste esperienze fummo coadiuvati dal laureando Ghizzoni Enrico, che delle stesse farà oggetto di tesi di laurea.

Chimica fisica. — *La cianamide quale solvente crioscopico* ⁽¹⁾.

Nota di U. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Lo studio delle trasformazioni cui è soggetta la cianamide e i suoi derivati, al quale mi sono proposto di portare qualche nuovo contributo sperimentale, richiedeva la conoscenza preliminare di alcune caratteristiche fisico-chimiche della cianamide e dei suoi prodotti di trasformazione e, insieme, qualche conoscenza sul loro comportamento reciproco.

A tale scopo, in una prima serie di ricerche, i cui risultati sono esposti in questa Nota, ho fatto oggetto di studio il comportamento della cianamide quale solvente crioscopico. In una serie successiva, la ricerca venne estesa allo studio di alcuni sistemi binari fra i composti *cianamide*, *diciandiamide*, *urea* e *acqua*, e infine allo studio cinetico e termodinamico della reazione di trasformazione della *cianamide* in *diciandiamide*. I risultati di queste indagini verranno comunicati tra breve.

A determinare l'indirizzo di ricerca sopraindicato non fu estraneo il concetto di giungere per tale via a chiarire alcune questioni di costituzione, rimaste finora oscure, nel campo dei derivati della cianamide. I risultati ottenuti non ebbero peraltro da questo punto di vista che limitata importanza.

La preparazione della cianamide, sebbene agevolata oggi dalla preparazione industriale del suo derivato calcico, non è tuttora scevra di difficoltà, dipendenti soprattutto dall'alta sua labilità. Il prodotto del quale mi sono servito per le ricerche di cui do conto, venne ottenuto col procedimento seguente: dall'estratto acquoso del prodotto industriale venne separato, col metodo descritto dall'Ulpiani ⁽²⁾, il sale di calcio dell'acido cianamidocarbonico. Scomponendo questo sale con acido solforico diluito si ottiene, dopo filtrazione, una soluzione acquosa concentrata di cianamide, dalla quale questa può essere estratta con etere aggiungendo alla soluzione acquosa

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

⁽²⁾ Brev. It., 224/110

solfato sodico anidro in quantità sufficiente per fissare tutta l'acqua presente. Il prodotto ottenuto dalla distillazione di questa prima soluzione eterea può essere riestratto con etere anidro, dal quale, per distillazione, il prodotto viene ottenuto sufficientemente puro.

Il metodo, sebbene meno laborioso di quelli precedentemente usati, non dà, tuttavia, che rendimenti molto bassi.

La determinazione della costante crioscopica della cianamide venne condotta per duplice via: in base alla relazione termodinamica di van't Hoff e per mezzo della misura diretta degli abbassamenti crioscopici.

La determinazione del calore di fusione della cianamide venne eseguita col metodo consueto, usando quale calorimetro un tubo Dewar a tripla parete.

Il risultato di cinque determinazioni del calore di fusione della cianamide ha dato il valore medio

$$\text{cal. } 49,8$$

con un errore probabile di ± 0.7 .

Il valore della costante crioscopica, calcolata in base alla nota relazione di van't Hoff

$$K = \frac{0.02 T^2}{L},$$

è, per $L = 49.8$, $T = 315$ (¹),

$$39.8.$$

La determinazione della costante crioscopica in base alla misura diretta degli abbassamenti crioscopici venne compiuta sciogliendo in cianamide le seguenti sostanze:

Acqua, alcool etilico, urea, diciandiamide e formamide.

Quale solvente crioscopico la cianamide ha comportamento normale; cristallizza spontaneamente con soprafusione di 3 o 4 decimi di grado e con un notevole numero di centri di cristallizzazione. Ogni determinazione crioscopica venne eseguita almeno in doppio, usando sempre le opportune cautele per rendere minimi gli errori sperimentali, non solo, ma anche per evitare gli errori dovuti all'alta igroscopicità e alla labilità del solvente.

La cianamide usata quale solvente, preventivamente essiccata per alcuni giorni su anidride fosforica, a pressione ridotta, riscaldata in tubetto, fondeva a 40°.

(¹) Quale punto di fusione della cianamide è adottata la temperatura di 42°9, determinata col metodo crioscopico.

La determinazione del punto di fusione col metodo crioscopico conduce peraltro, come di regola, a risultati più elevati. Tre diverse determinazioni hanno dato per punto di fusione i valori 42.8, 42.8, 42.9.

Degli altri prodotti, sperimentati quali soluti, la diciandiamide venne ottenuta dalla calciocianamide commerciale e purificata per successive ricristallizzazioni. La formamide venne ottenuta dal prodotto « Kahlbaum » per distillazione frazionata su cloruro calcico a pressione ridotta, e presentava, al crioscopio, il punto di congelamento — 0°.40.

La serie delle determinazioni eseguite ha dato i seguenti risultati:

I. — SOLUZIONI DI ACQUA IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN_2H_2 gr.	Acqua H_2O gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	6.750	0.119	2.78	2.78	28.4
			2.78		
2	6.750	0.186	4.30	4.30	28.1
			4.31		
3	6.750	0.225	5.00	5.00	27.0
			5.00		
4	6.750	0.332	7.12	7.12	26.1
			7.12		

II. — SOLUZIONI DI ALCOOL ETILICO IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN_2H_2 gr.	Alcool etilico $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	8.180	0.212	1.51	1.51	28.1
			1.51		
2	8.180	0.284	2.09	2.08	27.6
			2.08		
3	8.180	0.346	2.48	2.48	27.0
			2.48		
4	8.180	0.451	3.22	3.22	26.9
			3.22		
5	8.180	0.625	4.40	4.40	26.5
			4.41		
6	8.180	0.752	5.31	5.31	26.6
			5.31		

III. — SOLUZIONI DI FORMAMIDE IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN_2H_2 gr.	Formamide CONH_2 gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	5.552	0.146	1.79 } 1.80 }	1.79	30.7
2	5.552	0.221	2.70 } 2.70 }	2.70	30.5
3	5.552	0.324	3.96 } 3.96 }	3.96	30.5
4	5.552	0.358	4.32 } 4.32 }	4.32	30.2
5	5.552	0.427	5.21 } 5.21 }	5.21	30.5

IV. — SOLUZIONI DI UREA IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN_2H_2 gr.	Urea CON_2H_4 gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	5.760	0.120	1.03 } 1.03 }	1.03	29.7
2	5.760	0.206	1.74 } 1.74 }	1.74	29.2]
3	5.760	0.250	2.11 } 2.10 }	2.10	29.1
4	5.760	0.312	2.63 } 2.63 }	2.63	29.2
5	5.760	0.395	3.34 } 3.33 }	3.33	29.2
6	5.760	0.498	4.19 } 4.20 }	4.19	29.1

V. — SOLUZIONI DI DICIANDIAMIDE IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN_2H_2 gr.	Diccandiamide $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	5.	0.145	1.12 } 1.12 }	1.12	32.5
2	5.	0.212	1.63 } 1.63 }	1.63	32.3
3	5.	0.250	1.91 } 1.91 }	1.91	32.1
4	5.	0.344	2.63 } 2.63 }	2.63	32.1
5	5.	0.442	3.41 } 3.41 }	3.41	32.4
6	5.	0.500	3.90 } 3.90 }	3.90	32.8

Quale risultato delle determinazioni dirette della costante crioscopica, appare anzitutto una notevole divergenza fra i valori ottenuti in base alla relazione di van't Hoff e quelli ottenuti col metodo empirico: divergenza che non è, peraltro, senza esempio, specie tra i solventi di costituzione analoga a quello studiato. In secondo luogo, le variazioni della costante crioscopica per una stessa soluzione in funzione della concentrazione del soluto pongono in rilievo uno spiccato potere associante della cianamide, che, come di regola, è massimo pei composti a funzione ossidrilica (*acqua ed alcool etilico*), e va via via decrescendo attraverso l'*urea*, la *formamide* e la *diccandiamide*.

Fisiologia. — *Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maridica.* — *Valore nutritivo della zeina, gliadina e ovoalbumina nei ratti albini* ⁽¹⁾. Nota VI di S. BAGLIONI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Le ricerche furono eseguite dai dott. G. Amantea e G. Morici con lo scopo di confrontare gli effetti degli alimenti di medesima composizione, in cui variava solo la natura delle proteine: zeina o gliadina o ovoalbumina (secca di Merck, sgrassata). Si tenne conto del bilancio dell'azoto, del peso del corpo e delle condizioni generali dell'animale da esperimento.

Servirono ratti albini tenuti per il tempo delle ricerche in gabbie che permettevano l'alimentazione a volontà, il dosaggio preciso dell'alimento assunto giornalmente, e la sicurezza che il cibo non venisse a mescolarsi ed imbrattarsi colle fecce o colle urine, le quali poi, mediante un dispositivo a doppio fondo reticolato, potevano essere separatamente raccolte e non disperse dall'animale. Detta gabbia (fig. 1) è sul tipo di quella adoperata da Osborne e Mendel ⁽²⁾: si compone di un cilindro cavo di lamiera stagnata (CC), con un coperchio smontabile reticolato (CS) e con doppio fondo pure reticolato.

Il primo fondo (il più alto, F1F) di rete metallica a grosse maglie è fisso al cilindro e divide questo in una cavità superiore grande, ove è libero di muoversi il topo, ed in una inferiore più piccola, ove si raccolgono le fecce che vengono trattenute dal secondo fondo a maglie più strette, smontabile (F2S), il quale a sua volta lascia passare le urine che vanno a raccogliersi, attraverso un imbuto di vetro, su cui è montato tutto l'apparecchio, in un cilindro sottostante graduato.

Alle pareti del cilindro sono applicati, a conveniente altezza, due sostegni per i cibi e le bevande, disposti in modo che il topo, mangiando, non possa introdurvi le zampe, nè possa accovacciarsi sopra, col pericolo di imbrattare di materiali escrementizi gli alimenti stessi.

La temperatura dell'ambiente fu presa due volte al giorno, alle ore 10 ed alle 16 circa, segnando poi nelle tabelle la media.

I topi, prima di incominciare lo studio, furono tenuti per qualche giorno nelle descritte gabbie allo scopo di abituarli; ed ogni serie di ricerche fu espletata su un medesimo topo, di modo che ognuno venne successivamente, e con gli opportuni giorni di intervallo, alimentato o con zeina o con gliadina o con ovoalbumina.

L'alimento fu preparato in modo che contenesse, per ciò che riguardava i grassi, gli idrati di C ed i sali, sempre le medesime sostanze, sia dal punto di vista quantitativo, sia da quello qualitativo, e come unica sorgente di N fu messa l'una o l'altra delle proteine studiate, in quantità tale da dare all'alimento completo la quantità di N pressochè

⁽¹⁾ Ricerche eseguite nel Laboratorio fisiologico di Roma.

⁽²⁾ T. B. Osborne u. L. B. Mendel, *Ein Stoffwechselkäfig und Fütterungsvorrichtungen f. Ratten*, Zeitschr. f. biolog. Technik u. Methodik, 2, 1912, pag. 313.

simile a quella che, secondo König, sarebbe contenuta nel latte dei rosicanti (coniglio).
La costituzione degli alimenti somministrati fu:

Zeina o gliadina o ovoalbumina	gr. 20 %
Grasso di maiale	" 40 "
Amido	" 15 "
Zucchero di canna	" 20 "
Cellulosa (carta da filtro).	" 4 "
Na Cl.	" 1 "

Con essa, grazie al contenuto in N pressochè uguale e della zeina e della gliadina e dell'ovoalbumina (zeina 11,8 %, gliadina 11,7 %, ovoalbumina 11,4 %), si ottenne un alimento uniformemente e sempre ugualmente azotato, e di cui l'animale poteva ingerire a volontà.

L'N di ogni alimento venne, del resto, volta a volta dosato.

Tenuti i topi per qualche giorno in gabbia ad alimentazione mista ordinaria, e dopo averne accuratamente preso il peso, si somministrava l'alimento preparato come sopra, e si somministrava come bevanda acqua potabile o soluzione di Ringer.

Di 24 in 24 ore si calcolava per differenza l'alimento consumato, e si raccoglievano fecce ed urine, di cui separatamente si determinava il contenuto in N col metodo Kjeldahl.

Alla fine di ogni periodo di alimentazione si ripesava l'animale, si calcolava il bilancio dell'N, l'eventuale perdita o guadagno in peso, ed il bilancio delle calorie. Non sono note ricerche sulla quantità di calorie che un topo perde nelle 24 ore per kgr. di peso; in mancanza di ciò, le abbiamo approssimativamente calcolate dai dati forniti dal Richet per i caviotti di circa 150 gr. di peso.

Stando a questi calcoli, un topo di circa 150 gr. perderebbe, nelle 24 ore, circa 35-45 calorie. I nostri calcoli sono stati fatti in base ad una perdita giornaliera media di 42 calorie, e abbiamo costantemente trovato che la quantità di alimento ingerito, in tutti gli esperimenti, conteneva un numero di calorie sempre superiore a tale perdita.

Si eseguirono *tre serie* di ricerche: due su due topi adulti, ed una su un topolino in via di accrescimento.

Topo A.

La *prima serie*, i cui risultati sono esposti nelle tabelle I, II e III, fu eseguita su un topo adulto ♀, del peso iniziale di 155 gr., in buone condizioni di nutrizione, vivace; comprende tre periodi di alimentazione:

Nel primo periodo (dal 1 all'11 aprile 1913), dopo 2 giorni di digiuno si somministrò alimento con zeina, e si protrasse detta alimentazione per nove giorni (tabella I). Da notare che, durante questo periodo, per un errore di preparazione fu somministrato dalla terza alla settima giornata un alimento meno azotato, del che fu però tenuto conto nei calcoli.

Nel secondo periodo (dal 12 al 20 aprile 1913), dopo un giorno di digiuno si somministrò alimento con gliadina; detta alimentazione durò 8 giorni (tabella II).

Nel terzo periodo (dal 21 al 29 aprile 1913) dopo, un giorno di digiuno, si somministrò alimento con ovoalbumina per 8 giorni (tabella III).

Il topo, alla fine di questo periodo, pesava gr. 130,8; dopo altri 8 giorni (7 maggio 1913) di alimentazione mista ordinaria di carne e pane, pesava grammi 150.

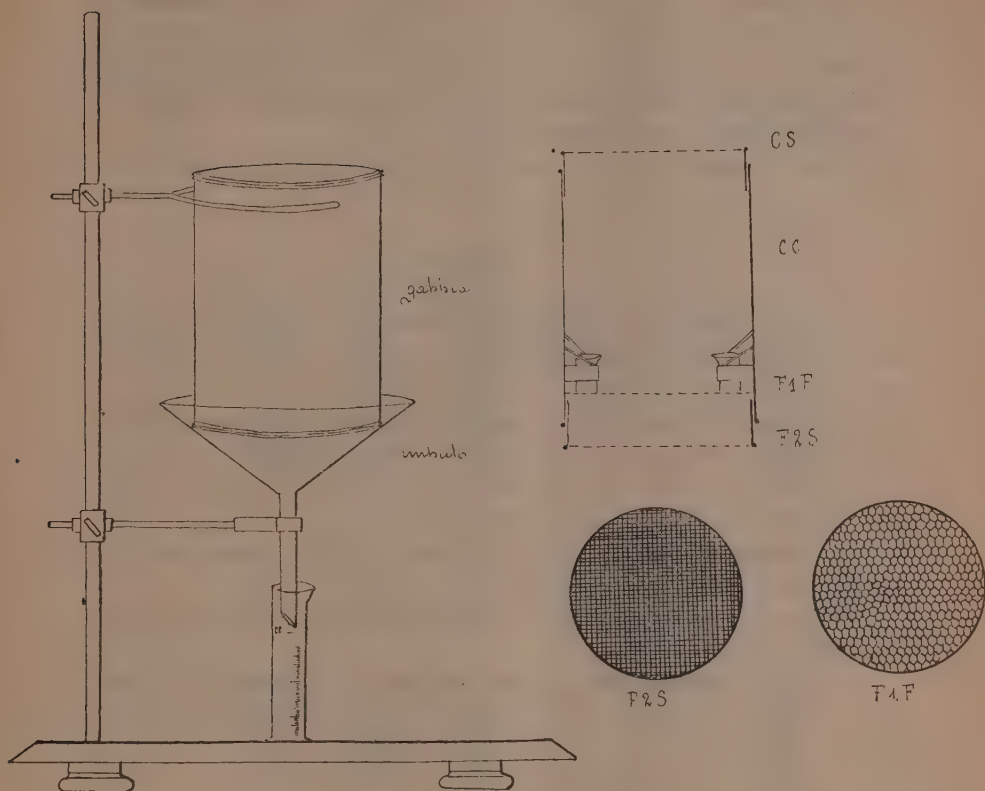


FIG. 1.

A destra, disegno schematico del complessivo apparecchio; a sinistra in alto, sezione della gabbia: CS coperchio di rete metallica, CC parete della gabbia, F1F primo fondo di rete a larghe maglie, su cui riposano i due bicchieri contenenti l'alimento o la bevanda, sormontati da due listerelle metalliche, che impediscono al topo di accovacciarsi sopra F2S, secondo fondo a maglie più strette. Circa $\frac{1}{3}$ della grandezza nat.

Topo B.

La seconda serie, i cui risultati sono esposti nelle tabelle IV, V, VI, VII, fu eseguita su un topo giovine (di circa 40 giorni) in via di accrescimento, $\frac{1}{2}$, del peso iniziale di gr. 33,15, in buone condizioni di nutrizione, vivace.

Questa serie comprende 4 periodi; il peso dell'animale alla fine di ciascun periodo, venne comparato a quello di un altro topolino controllo della

medesima covata, dello stesso sesso, del peso iniziale di gr. 36,3, ma tenuto ad alimentazione e vita ordinaria.

Nel primo periodo (dal 6 all'11 aprile 1913) si diede alimento con zeina (tab. IV); nel secondo (dal 12 al 17 aprile 1913) si alimentò con gliadina (tab. V); nel terzo (dal 19 al 24 aprile 1913) con ovoalbumina (tabella VI). Nel quarto periodo (dal 25 al 28 aprile 1913) si somministrò alimento di carne e pane (tabella VII).

Come bevanda si diede soluzione di Ringer diluita.

Topo C.

La *terza serie*, i cui risultati sono esposti nelle tabelle VIII, IX, X, fu eseguita su un altro topo adulto ♀, del peso iniziale di gr. 130,4, in buone condizioni di nutrizione. e vivace.

Comprende tre periodi di alimentazione, in cui però fu invertito l'ordine di somministrazione delle tre sostanze, e si abolì il digiuno.

Cosicchè nel primo periodo (dall'1 al 6 maggio 1913) si somministrò per 6 giorni alimento con ovoalbumina (tab. VIII).

Nel secondo periodo (dal 7 al 12 maggio 1913) si somministrò, pure per 6 giorni, alimento con gliadina (tab. IX).

Nel terzo periodo (dal 13 al 15 maggio 1913) si somministrò alimento con zeina (tab. X).

In tutti i periodi, come bevanda, si diede acqua potabile a volontà.

Topo A

TABELLA I. — *Zeina*.

GIORNI	Temperatura media ambiente	ALIMENTO assunto in gr.	N ingerito in gr.	N emesso con le fecce in gr.	N assorbito in gr.	N emesso con le urine in gr.	N BILANCIO giornaliero	Peso dell'animale
1	18° C	—	—	0,0243	—	0,1021	— 0,1021	155
2	17	—	—	—	—	0,0982	— 0,0982	
3	17	15,00	0,3150	0,0254	0,2896	0,1976	+ 0,0920	139
4	18	7,50	0,1575	0,0233	0,1342	0,2331	— 0,1039	
5	16	10,30	0,1225	0,0273	0,0952	0,0791	+ 0,0161	
6	16	8,60	0,1023	0,0207	0,0816	0,1022	— 0,0206	
7	16	8,30	0,0987	0,0183	0,0804	0,0804	—	
8	15	9,10	0,1082	0,0154	0,0928	0,0637	+ 0,0291	
9	15	10,00	0,1190	0,0190	0,1000	0,0865	+ 0,0135	
10	15	10,25	0,2460	0,0392	0,2068	0,1490	+ 0,0578	
11	14	9,30	0,2232	0,0364	0,1868	0,1258	+ 0,0610	
TOTALE		88,35	1,5024	0,2250	1,2674	1,1224	+ 0,1450	— 16

TABELLA II. — *Gliadina*.

12	15	—	—	0,0336	—	0,0540	— 0,0540	139
13	15	11,30	0,2632	0,0077	0,2555	0,1280	+ 0,1275	
14	14	10,10	0,2353	0,0427	0,1926	0,1972	— 0,0046	127,2
15	12	8,00	0,1864	0,0162	0,1702	0,1190	+ 0,0512	
16	13	8,75	0,2038	0,0274	0,1764	0,1505	+ 0,0259	
17	14	10,35	0,2411	0,0042	0,2369	0,1401	+ 0,0968	
18	14	8,60	0,2003	0,0379	0,1624	0,1260	+ 0,0364	
19	15	7,40	0,1724	0,0112	0,1612	0,0815	+ 0,0797	
20	15	5,90	0,1374	0,0231	0,1143	0,0457	+ 0,0686	
TOTALE		70,40	1,6399	0,1704	1,4695	0,9880	+ 0,4815	— 11,8

TABELLA III. — *Ovoalbumina*.

21	17	—	—	0,0065	—	0,0406	— 0,0406	127,2
22	17	13,70	0,2972	0,0085	0,2887	0,1080	+ 0,1807	
23	17	9,60	0,2083	0,0273	0,1810	0,1043	+ 0,0707	130,8
24	17	9,60	0,2083	0,0196	0,1887	0,1129	+ 0,0758	
25	18	12,00	0,2604	0,0053	0,2551	0,0910	+ 0,1641	
26	18	8,90	0,1931	0,0364	0,1567	0,0700	+ 0,0867	
27	18	7,20	0,1562	0,0518(?)	0,1044	0,1068	— 0,0024	
28	18	3,90	0,0846	0,0224	0,0622	0,0854	— 0,0232	
29	18	12,00	0,2604	0,0147	0,1457	0,0500	+ 0,0957	
TOTALE		76,90	1,6685	0,1860	1,3825	0,7284	+ 0,6541	+ 3,6

Topo B

TABELLA IV. — Zeina.

GIORNI	Temperatura media ambiente	ALIMENTO assunto in gr.	N ingerito in gr.	N emesso con le fecce in gr.	N assorbito in gr.	N emesso con le urine in gr.	N BILANCIO giornaliero	Peso dell'ani- male	Peso del controllo
1	16° C	4,70	0,0940	Pochissimo	0,0940	0,0302	+ 0,0638	33,15	36,3
2	16	3,30	0,0660	0,0114	0,0546	0,0622	— 0,0076		
3	16	4,10	0,0870	0,0168	0,0652	0,0474	+ 0,0178		
4	15	4,20	0,0840	0,0109	0,0731	0,0350	+ 0,0381		
5	15	3,50	0,0700	0,0140	0,0560	0,0560	—		
6	14	3,50	0,0700	0,0175	0,0525	0,0399	+ 0,0126	32,60	42,7
TOTALE		23,30	0,4610	0,0706	0,3954	0,2707	+ 0,1247	— 0,55	

TABELLA V. — Gliadina.

7	15	3,80	0,0885	0,0140	0,0745	0,0801	— 0,0056	32,60	42,
8	15	3,80	0,0885	0,0203	0,0682	0,0522	+ 0,0160		
9	14	3,90	0,0908	0,0063	0,0845	0,0602	+ 0,0243		
10	12	2,80	0,0652	0,0135	0,0517	0,0462	+ 0,0055		
11	13	4,30	0,1001	0,0158	0,0833	0,0574	+ 0,0259		
12	14	3,90	0,0908	0,0224	0,0684	0,0617	+ 0,0067	33,30	50,7
TOTALE		22,50	0,5239	0,0923	0,4306	0,3578	+ 0,0728	+ 0,70	

TABELLA VI. — Ovoalbumina.

13	14	5,40	0,1071	0,0020	0,1051	0,0564	+ 0,0487	33,30	50,7
14	15	4,60	0,0998	0,0140	0,0858	perdute	—		
15	15	3,90	0,0846	0,0057	0,0789	0,0484	+ 0,0305		
16	16	3,70	0,0802	0,0151	0,0781	0,0245	+ 0,0536		
17	17	4,30	0,0933	0,0051	0,0882	0,0540	+ 0,0342		
18	17	4,80	0,1041	0,0063	0,0978	0,0434	+ 0,0544		
19	17	4,00	0,0868	0,0117	0,0751	0,0476	+ 0,0275	41,80	63,2
TOTALE		30,70	0,6559	0,0569	0,5090	0,2743	+ 0,2489	+ 8,5	

TABELLA VII. — Carne e pane.

20	18	9,00	0,1098	0,0070	0,1028	0,0532	+ 0,0496	41,80	63,7
21	18	11,00	0,1342	0,0015	0,1327	0,0775	+ 0,0552		
22	18	7,00	0,1043	0,0168	0,0875	0,0966	— 0,0091		
23	18	12,80	0,1907	0,0182	0,1725	0,1169	+ 0,0556	50,70	65,8
TOTALE		39,80	0,5390	0,0435	0,4955	0,3442	+ 0,1513	+ 8,90	

Topo C

TABELLA VIII. — *Ovoalbumina*

GIORNI	Temperatura media ambiente	ALIMENTO assunto in gr.	N ingerito in gr.	N emesso con le fecce in gr.	N assorbito in gr.	N emesso con le urine in gr.	N BILANCIO giornaliero	PESO dell'animale
1	19° C	10,30	0,2235	0,0285	0,1950	0,0952	+ 0,0998	130,40
2	18	10,50	0,2280	0,0396	0,1884	0,1109	+ 0,0775	
3	17	10,00	0,2170	0,0364	0,1806	0,1293	+ 0,0513	
4	17	11,30	0,2392	0,0336	0,2056	0,1408	+ 0,0648	
5	17	8,80	0,1909	0,0315	0,1594	0,1709	— 0,0115	
6	17	8,60	0,1866	0,0203	0,1663	0,1239	+ 0,0424	142,80
TOTALE		59,50	1,2852	0,1899	0,9953	0,7710	+ 0,3243	+ 12,40

TABELLA IX. — *Gliadina*.

7	18	7,40	0,1714	0,0294	0,1420	0,1162	+ 0,0258	142,8
8	18	8,50	0,1980	0,0364	0,1616	0,1765	— 0,0149	
9	18	7,00	0,1631	0,0070	0,1561	0,1232	+ 0,0329	
10	19	6,20	0,1444	0,0070	0,1374	0,1092	+ 0,0282	
11	19	6,20	0,1444	0,0224	0,1220	0,0938	+ 0,0282	
12	19	5,70	0,1328	0,0189	0,1139	0,1148	— 0,0009	137,5
TOTALE		41,00	0,9541	0,1211	0,8330	0,7337	+ 0,0993	— 5,3

TABELLA X. — *Zeina*.

13	18	6,00	0,1260	0,0072	0,1188	0,1120	+ 0,0068	137,50
14	19	6,90	0,1449	0,0476	0,0973	0,1092	— 0,0119	
15	20	7,50	0,1575	0,0322	0,1253	0,1120	+ 0,0133	136,80
TOTALE		20,40	0,4284	0,0870	0,3414	0,3332	+ 0,0082	— 0,80

Dai dati raccolti nelle precedenti tabelle, risulta concordemente che:

a) la zeina, la gliadina e l'ovoalbumina sono capaci di mantenere in equilibrio il bilancio dell'azoto dell'organismo dei topi, sia adulti, sia in via di sviluppo: non solo, ma ne permettono, se somministrate in quantità sufficiente, anche un immagazzinamento;

b) mentre, però, l'ovoalbumina (proteina animale) fa sì che gli animali si mantengano o guadagnino in peso, la zeina e la gliadina (proteine vegetali), e quella più che questa, inducono nell'animale una costante sensibile diminuzione di peso, e ciò tanto nei topi adulti, quanto in quelli in via di sviluppo, i quali crescono regolarmente con alimentazione contenente ovoalbumina o di carne e pane), mentre si arrestano nello sviluppo con alimentazione contenente zeina o gliadina.

Rischiando la discussione e la spiegazione di questi fatti alla fine delle ricerche sull'argomento, mi pare si possa sin da ora concludere che la zeina e la gliadina, per la struttura chimica della loro molecola, non sono in grado di sostituire in tutto, nell'alimentazione dell'uomo e di animali non adattati alla loro ingestione (come i topi), le proteine animali. Molto probabilmente, le dette proteine vegetali inducono sul metabolismo interno dei grassi e degli idrati di carbonio un grave perturbamento da far prevalere i processi di dissimilazione, donde la perdita di peso. Tale azione deleteria è dovuta alla mancanza di determinati aminoacidi che si trovano invece nell'ovalbumina (p. es. lisina), oppure alla presenza di altri aminoacidi, che mancano o scarseggiano nella molecola dell'ovalbumina (p. es. valina, serina, acido glutaminico)? Spero che ulteriori ricerche, eseguite all'uopo, mi permetteranno di dare una risposta a questa domanda. In ogni modo i risultati sinora ottenuti confermano implicitamente l'ipotesi, donde partii⁽¹⁾ per istituire questa serie di ricerche: che, cioè, le proprietà chimiche della zeina non conferiscono a questa proteina il valore nutritivo di altre proteine alimentari.

Come pure merita di essere rilevato il fatto, osservato nelle presenti ricerche, che l'equilibrio o l'immagazzinamento di N non sempre decorre parallelamente col peso del corpo, non può quindi essere assunto come indice sicuro e costante di benessere o miglioramento dell'intero metabolismo.

Fisiologia vegetale. — Ricerche sull'azione di nitrati isolati sul periodo germinativo dell'*Avena sativa* (2). Seconda Nota preventiva del dott. F. PLATE, presentata dal Socio R. PIROTTA.

In una precedente Nota (3) mi sono occupato di esporre rapidamente i risultati ottenuti circa l'azione dei singoli nitrati alcalini sul periodo germinativo dell'*Avena sativa*. Come già ebbi a dire in quella Nota io intendo studiare l'azione dei nitrati seguendo i gruppi del sistema periodico degli elementi. Per cui del 1° gruppo mi rimane ancora di accennare ai risultati avuti per il rame ed argento; e poi passerò ad esporre i risultati ottenuti per il 2° gruppo, di cui ho esaminato i nitrati seguenti:

Ba· Ca· Sr· Mg· Zn· Cd· Hg·

Nitrato di argento. — Per le concentrazioni diverse usate in queste mie esperienze questo sale arresta immediatamente lo sviluppo delle pian-

¹ Rendiconti della R. Acc. d. Lincei, 1908, pp. 609-617.

(2) Lavoro eseguito nel R. Istituto Botanico di Roma.

(3) Vedi questi Rendiconti, pag. 598.

tine. Ma però torna qui opportuno citare un fatto biologico interessante. La diminuzione di peso subita dalle piantine è rappresentata nell'ordine seguente:

$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$	$N/800$	$N/1600$	$N/3200$	Controllo con H_2O dist. aumento in peso
gr. 0.0170	0.0124	0.0078	0.0060	0.0024	0.0022	0.0018	0.2648

da cui vediamo che tale perdita è molto minore qui che non nelle soluzioni alcaline più concentrate, di cui la Nota precedente.

Inoltre è da notare che la leggiera perdita di peso mantiene ancora un relativo turgore. Dopo un po' di tempo dall'immersione la parte aerea si oscura sempre dippiù fino a diventare nera; lo stesso avviene della parte sommersa delle radici non appena si riportano alla luce diffusa.

Nitrato di rame. — In quanto poi al nitrato di rame troviamo anche una graduale diminuzione di peso, maggiore di quella osservata per l'argento, ma minore di quella osservata per i cationi alcalini K, Cs e (NH_4) delle soluzioni più concentrate, come si rileva dalle seguenti medie:

	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$	Controllo in H_2O dist. aumento di peso
gr.	0.0260	— 0.0216	— 0.0168	— 0.0094	
	$N/800$	$N/1600$	$N/3200$		
"	— 0.0086	— 0.0052	— 0.0040		0.2376

Gli effetti prodotti dal Cu sono identici per tutte le 7 piantine adoperate, vale a dire arresto completo di sviluppo; però anche il germoglio assume una colorazione verde bluastra, che è massima per la soluzione $N/50$ e minima per quella $N/3200$. Le radici continuano ad essere bianchissime, ma coll' H_2S si ha un precipitato nero colloidale di rame limitato al cilindro corticale.

Dunque i fatti osservati per questi 2 cationi sono di natura anormale, cosicchè si ha indistintamente la morte di tutte le piantine; e questo fatto della penetrazione dei cationi anche nella parte aerea, e che produce la morte delle piantine, non deve essere confuso con altri fatti che avvengono in piante vive.

II. GRUPPO.

Prima di accennare ai risultati più interessanti ottenuti nelle ricerche eseguite coi nitrati di questo gruppo esporrò nel quadro seguente la media delle diminuzioni o aumenti reali ottenuti per il peso in ciascuna concentrazione rispetto al peso originale all'inizio dell'esperienza:

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200	Totale	Controlli in H ₂ O distill.
Ba(NO ₃) ₂ gr.	— 0.216	— 0.0142	— 0.0112	— 0.0032	0.0216	0.0366	0.0532	0.1114	0.2764
(Ca(NO ₃) ₂ " "	— 0.0034	0.0874	0.0906	0.1186	0.1504	0.1782	0.1828	0.8080	0.2542
Sr(NO ₃) ₂ " "	— 0.0186	— 0.0150	0.0322	0.0418	0.1206	0.1252	0.1346	0.4694	0.2644
Mg(NO ₃) ₂ " "	— 0.0314	— 0.0246	— 0.0108	0.0072	0.0106	0.0210	0.0290	0.0678	0.3008
Zn(NO ₃) ₂ " "	— 0.0228	— 0.0190	0.0276	0.0402	0.0464	0.0500	0.0564	0.2206	0.2516
Cd(NO ₃) ₂ " "	— 0.0564	— 0.0574	— 0.0508	— 0.0566	— 0.0682	— 0.0308	— 0.0148	—	0.2664
Hg(NO ₃) ₂ " "	— 0.0754	— 0.0692	— 0.0596	— 0.0492	— 0.0440	0.0368	— 0.0318	—	0.2782

Fra questi nitrati esaminati sono senza dubbio quelli dei tre cationi Ba, Ca e Sr che danno i risultati migliori; a questi si attacca lo Zn che forma quasi un termine di passaggio fra i primi tre e gli altri Mg, Cd, Hg.

Nitrato di bario. — Le piantine germoglianti nelle soluzioni dal N/40 fino al N/400 mostrano un completo arresto di sviluppo; invece per le concentrazioni N/800, N/1600, N/3200 abbiamo uno sviluppo migliore a mano a mano che passiamo alla diluizione maggiore, benchè dappertutto l'accrescimento del germoglio e quello della radice danno un rapporto negativo: difatti abbiamo:

		N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200
Radice	cm.	—	—	—	—	5.1	7.2	9.1
Germoglio	"	—	—	—	—	6.1	10.8	15.7
Rapporto		—	—	—	—	1.1	3.6	6.6

Oltre questi fatti vi sono da osservare anche alcuni di natura morfologica, di cui però mi occuperò nella Memoria definitiva; il Ba si arresta nelle radici; difatti il germoglio l'ho trovato costantemente privo di questo catione, concordando in ciò con H. Colin e De Rufz L., che pervennero appunto ad identici risultati.

Nitrato di calcio. — Confrontando le curve e le tabelle di accrescimento ottenute per le piantine trattate con questo nitrato, risulta che la sola soluzione nociva è la N/50; le altre se ne distanziano molto, e seguono anche un ordine progressivo abbastanza regolare. Soprattutto è da notare che le radici raggiungono in tutte le soluzioni delle notevoli lunghezze; esse sono generalmente filiformi, molto consistenti, di un colore bianchissimo e fornite per quasi tutta la lunghezza di peli radicali magnificamente sviluppati. E lo sviluppo è tanto migliore quanto più aumenta la diluizione; ma è appunto nella concentrazione N/1600 che la piantina forse raggiunge il migliore sviluppo. Epperò, mentre le radici non lasciano nulla a desiderare del loro sviluppo, non può dirsi altrettanto del germoglio, il quale appare sofferente, di un colore giallo verde e verso la fine dell'esperienza si presenta

quasi del tutto avvizzito. Dalla $N_{/400}$ cominciamo ad avere un rapporto positivo fra l'accrescimento del germoglio e quello della radice, che raggiunge il valore massimo nella $N_{/1600}$, a cui difatti corrisponde il rapporto positivo maggiore:

		$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$	$N_{/400}$	$N_{/800}$	$N_{/1600}$	$N_{/3200}$	Controllo in H_2O dist.
Radice	cm.	—	4.2	12.5	15.9	18.3	19.9	20.1	18.7
Germoglio	"	—	11.7	14.7	15.5	17.9	15.4	17.3	16.6
Rapporto		—	7.5	2.2	0.4	0.4	4.5	2.8	2.1

Nitrato di stronzio. — Questo è fra i cationi esaminati del 2° gruppo quello più interessante e si avvicina molto nella sua azione al rubidio. Anzitutto è da notare che solo la $N_{/50}$ è la concentrazione mortale per la pianta, ed in ciò si comporta come il Rb ed il Ca. Per le altre 6 soluzioni l'aspetto generale delle piantine è pressochè uguale, facendo astrazione naturalmente del maggiore accrescimento delle radici e del germoglio. Anche qui le radici sono bianchissime, ma presentano in genere una sezione più grande che non per gli altri cationi. Sono poi da notare nella radice in modo speciale numerosi rami laterali quasi sempre inseriti sulla zona di accrescimento, e che molte volte raggiungono una lunghezza di mm. 16; mentre la zona di assorbimento è quella più ricca in peli, che generalmente sono scarsissimi nel resto della radice. Al contrario del calcio, qui il germoglio presentasi ben sviluppato, con quasi sempre 3 foglie guainanti ben sviluppate; inoltre la sezione del germoglio è maggiore che negli altri casi, a cui corrisponde correlativamente anche una maggiore sezione della radice primaria. Nel quadro qui appresso sono indicati gli aumenti subiti risp. dalla radice e dal germoglio, da cui si vede che abbiamo dappertutto un rapporto positivo, e che l'accrescimento del germoglio si mantiene in limiti quasi uguali a quelli trovati pel Rb: ma però come appunto per questo catione anche qui il sistema guainante fogliare è ben sviluppato, benchè in grado minore del Rb.

		$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$	$N_{/400}$	$N_{/800}$	$N_{/1600}$	$N_{/3200}$	Controllo in H_2O dist.
Radice	cm.	—	7.5	8.7	14.2	20.3	20.1	21.8	20.6
Germoglio	"	—	6.3	8.2	8.0	7.4	9.8	10.2	16.4
Rapporto		—	1.2	0.5	6.2	12.9	10.3	11.6	4.2

Nota pertanto un fatto: i pesi atomici dello Sr (87.63) e Rb (85.45) sono molto vicini; che appunto questa somiglianza nel loro comportamento biologico abbia una relazione con questo fatto? Avrò occasione di tornare su questo argomento quando esporrò anche i risultati quantitativi. Per ora mi basta aggiungere ancora che anche lo Sr come il Rb penetra nel germoglio.

Nitrato di magnesio. — Questo elettrolite ci dà un completo arresto di sviluppo, e quindi la morte nelle prime tre soluzioni. Ma anche per le altre 4 concentrazioni specialmente lo sviluppo radicale è reso quasi nullo: per cui anche qui le radici come nelle più concentrate del K si gonfiano e assumono poi un aspetto gelatinoso; solo le concentrazioni $N/_{1600}$ e $N/_{3200}$ non producono questo effetto, epperò non vi è traccia nè di radici laterali nè di peli. Passando poi al germoglio questo mostra in genere uno sviluppo correlativo più accentuato in confronto della radice; però si nota una maggiore brevità nella foglia guainante, la quale è di color verde-scuro e molte volte accartocciata. In genere verso la fine dell'esperienza la pianta anche delle soluzioni più concentrate ha perduto la sua vitalità. Le cifre seguenti ci danno la prova migliore dell'esito dannoso di questo elettrolite, e dappertutto notiamo un rapporto negativo.

		$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{400}$	$N/_{800}$	$N/_{1600}$	$N/_{3200}$	Controllo in H_2O dist.
Radice	cm.	—	—	—	—	1.4	1.9	3.2	19.3
Germoglio	"	—	—	—	1.3	3.6	6.5	9.4	16.8
Rapporto		—	—	—	—	2.2	4.6	6.2	2.5

Nitrato di zinco. — Le concentrazioni $N/_{50}$ e $N/_{100}$ producono la morte delle piantine, ma le altre provocano un leggiero e graduale accrescimento, benchè in definitiva abbiamo delle curve che in genere si mantengono basse. Ma anche qui le radici si dimostrano sofferenti: il loro sviluppo è stentato, e mancano anche qui completamente i peli radicali. La parte aerea ha in genere uno sviluppo migliore, ed in complesso lo Zn si dimostra meno dannoso del Mg. Una conferma di questo fatto ci danno le cifre seguenti dell'accrescimento ed il loro rapporto, che solo per la $N/_{3200}$ è positivo; difatti solo qui possiamo notare uno sviluppo correlativo discreto.

		$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{400}$	$N/_{800}$	$N/_{1600}$	$N/_{3200}$	Controllo in H_2O dist.
Radice	cm.	—	—	1.3	1.7	3.5	4.0	11.2	19.6
Germoglio	"	—	—	1.9	5.7	7.1	8.5	10.9	16.2
Rapporto		—	—	0.6	4.0	3.6	4.5	0.3	3.4

Nitrati di cadmio e mercurio. — Tutte le piantine trattate con queste soluzioni dalla più concentrata alla più diluita muoiono tutte; il cadmio però risulta meno nocivo del mercurio.

CONCLUSIONE.

I risultati delle mie ricerche intorno ai nitrati del 2° gruppo del sistema periodico degli elementi si possono riassumere brevemente.

Per ciò che concerne l'azione di questi nitrati sulla radice noi possiamo stabilire la serie seguente, in cui il primo termine rappresenta lo sviluppo

migliore, il quale poi mano mano va degradando fino ad essere completamente negativo per gli ultimi due termini:

$$\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Mg} - \text{Cd} - \text{Hg}.$$

Se prendiamo invece a considerare l'accrescimento del germoglio, ed andando anche dal massimo al minimo noi otteniamo invece la serie seguente:

$$\text{Ca} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Sr} > \text{Mg} - \text{Cd} - \text{Hg}$$

in cui vediamo che lo Zn, Mg, Cd e Hg conservano il loro posto, ma che invece Ba, Ca, Sr lo mutano.

Ma come già dissi altra volta in questi studii occorre più che altro fissare l'attenzione sullo sviluppo correlativo di tutto l'organismo, e tenendo calcolo di ciò, noi otterremo la serie seguente:

$$\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Mg} > \text{Cd} - \text{Hg}$$

dove indubbiamente allo Sr spetta il primo posto.

Riepilogando quindi in un quadro questi elementi in riguardo alla loro azione biologica sull'*Avena sativa*, noi otterremo la seguente disposizione:

- 1^a serie $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Zn} < \text{Sr} < \text{Cd} < \text{Ba} < \text{Hg}$ serie crescente del peso atomico.
- 2^a " $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Mg} - \text{Cd} - \text{Hg}$ peso della pianta.
- 3^a " $\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Mg} - \text{Cd} - \text{Hg}$ accrescimento radice.
- 4^a " $\text{Ca} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Sr} > \text{Mg} - \text{Cd} - \text{Hg}$ " germoglio.
- 5^a " $\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Mg} - \text{Cd} - \text{Hg}$ " correlativo.
- 6^a " $\text{Hg} > \text{Ba} > \text{Cd} > \text{Sr} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Mg}$ serie decrescente del peso atomico.

Anche qui dunque nessuno degli elementi suddetti agisce secondo le proprietà chimiche finora conosciute del gruppo cui appartiene, ma ognuno ha delle proprietà biologiche specifiche, per cui le diverse serie intermedie formano delle serie di transizione.

Zoologia. — *Ciclo di sviluppo di Haplosporidium limnodrilii* n. sp. ⁽¹⁾. Nota di LEOPOLDO GRANATA, presentata dal Socio B. GRASSI.

L'incertezza che regna nell'attribuire agli Aplosporidii una posizione sistematica ben definita è dovuta certo, oltre che all'eterogeneità delle forme radunate in questo gruppo, alle scarse notizie che si possiedono sullo sviluppo di gran parte di esse.

È dunque con grande interesse che, esaminando alcuni *Limnodrilus* — questi « Eldorado di parassiti », come ebbe a chiamarli Mrázek — io ho notato la presenza, fra le numerose altre, di una infezione di *Haplosporididae*. Si tratta di una specie del gen. *Haplosporidium* che risulta nuova, e scopo di questa Nota è di accennare brevemente alle caratteristiche più salienti del suo ciclo.

Delle cinque specie di *Haplosporidium* descritte da Caullery e Mesnil ⁽²⁾ noi conosciamo numerosi stadi di sviluppo che sono tuttavia incompleti e difficilmente collegabili. Solo recentemente Cépède, in base a ricerche compiute sullo sviluppo di *Anurosporidium pelseeneeri*, ha espresso una interpretazione assai suggestiva, traendone occasione per una sistemazione definitiva del gruppo: noi vedremo in quale rapporto con questa stanno i fatti da me stabiliti.

Cépède ⁽³⁾ descrive in *Anurosporidium* uno sviluppo sessuato caratterizzato dalla formazione, nello schizozoite, di macro e microgameti (rotondi gli uni, allungati gli altri) i quali si uniscono; dopo l'unione il nucleo della copula dà origine, per divisione ineguale, a un grosso *nucleo sporoplasmico* e ad un piccolo *nucleo parietale*: il primo diventa il nucleo della spora, il secondo il nucleo della membrana sporale. In base a questo Cépède propone di radunare *Haplosporididae* e *Chytridiopsis* in un gruppo, Acnidosporidii, connesso coi Cnidosporidii, e caratterizzato dalla presenza di membrana sporale cellulare.

In una Nota seguente Cépède ⁽⁴⁾ prende in esame i fatti già noti sugli *Haplosporidium* di Caullery e Mesnil, e ritiene di poter stabilire:

⁽¹⁾ Lavoro eseguito in Firenze nel Laboratorio di Zoologia degli Invertebrati, 1918.

⁽²⁾ Caullery M. et Mesnil F., *Recherches sur les Haplosporidies*. Arch. de Zool. expériment. et génér. (IV), tome IV, pp. 101-181, pl. XI, XIII (1905).

⁽³⁾ Cépède C., *Le cycle évolutif et les affinités systématiques de l'Haplosporidie des Donax*, in C. R. Acad. Sc. Paris, tome 153, pp. 507-509 (1911).

⁽⁴⁾ Cépède C., *Les « Cytopleurosporés » (Cytopleurosporea) embranchement nouveau du règne des Protistes*, in C. R. Acad. Sc. Paris, tome 156, pp. 574-576 (1913).

1° La formazione di macro e microgameti in *H. heterocirri*; ciò in base alla fig. 11 (pl. XI) degli Autori, nella quale si notano corpi mononucleati rotondi grandi e piccoli (questi ultimi già interpretati da Caullery e Mesnil come parti in degenerazione).

2° La presenza di una membrana sporale cellulare. I corpi binucleati che si notano in tutte le specie (figg. 10, 11, 27 ecc. di C. e M) sarebbero degli sporoblasti costituiti di due cellule, delle quali l'una diventa il germe, l'altra la membrana sporale. Il nucleo della cellula parietale sarebbe poi rappresentato da un corpo « debolmente colorabile » che si nota alla periferia di tutte le spore, e specialmente in quelle di *H. Marchouxi* (C. e M. fig. 31, Pl. XI).

Questi fatti giustificano la creazione di un gruppo autonomo (*Cytopleurosporea*) comprendente Acnidosporidii e Cnidosporidii. Il gruppo degli Acnidosporidii assume l'importanza sistematica di una classe costituita da *Haplosporididae* e *Chytridiopsis* e nella quale rientra il gen. *Paramixa* (« Cnidosporidie sans cnidoblaste ») di Chatton.

I *Cytopleurosporea* sarebbero protisti a sporoplasma ordinariamente ameboide aventi spora a parete cellulare, un ciclo schizogonico e uno gamogonico precedente la sporulazione, e costituiscono una nuova suddivisione del regno dei protisti, da collocarsi vicino a quella dei lobosa da cui deriva per parassitismo.

La forma da me studiata presenta una serie di stadî che corrispondono esattamente a quelli di *H. Vejdvskii* (C. e M., Pl. XII, figg. 46-56) e si osservano anzitutto due serie di plasmodi: l'una con grossi nuclei vescicolosi, l'altra con nuclei di dimensioni minori; inoltre forme intermedie tra l'una e l'altra.

Gli stadî iniziali sono rappresentati da corpi raramente mononucleati, generalmente con due nuclei che si moltiplicano sempre per cariocinesi.

Quanto ai caratteri dei nuclei e al loro modo di divisione, del tutto caratteristico, io accennerò solo, per ora, che le figure di Caullery e Mesnil, per quanto sotto questo punto di vista incomplete, permettono tuttavia di stabilire una notevole analogia tra i fatti da me osservati e quelli notati specialmente in *H. Vejdvskii*. Mi riservo di tornare su questo argomento in una prossima Nota.

In base a varie osservazioni, per quanto una prova decisiva, sino a questo momento, mi sfugga, io credo di poter ritenere che la serie a grandi nuclei rappresenta una fase di riproduzione schizogonica.

Dopo una serie di divisioni, passando per le forme a nuclei di dimensioni medie, si ha un plasmodio con numerosi nuclei piccoli; intorno a ciascun nucleo si addensa una parte di protoplasma e si ha così un ammasso di corpi mononucleati, da prima poliedrici per reciproca compressione, quindi indipendenti gli uni dagli altri e rotondeggianti.

Questi corpi si accoppiano a due a due ed hanno così origine i corpi binucleati già noti (C. e M., Pl. XI, figg. 10, 11, 27 e Pl. XII, fig. 55).

L'accoppiamento si inizia con la fusione del protoplasma dei gameti; quindi i nuclei di questi si avvicinano e segue la loro unione completa. Noi abbiamo così da un numero n di gameti un numero $\frac{n}{2}$ di sporoblasti.

Dopo la copulazione il nucleo subisce una sorta di epurazione, rappresentata dall'espulsione di un corpo di struttura apparentemente omogenea che non assume mai, nei miei preparati, nessuno dei coloranti nucleari impiegati, e di un granulo che si colora in nero con l'Ematossilina ferrica.

Lo sporoblasto risultante dalla coniugazione appare così costituito di un corpo ovale lungo circa 12μ , largo 8, una metà del quale è occupata dal syncaryon, grosso, vescicoloso, con 2 cariosomi, circondato verso l'esterno da un sottile strato protoplasmatico; l'altra metà è una massa protoplasmatica a struttura alveolare, nella quale sta immerso un corpo irregolarmente sferico, generalmente più o meno vicino al nucleo, spesso circondato da un'areola chiara.

Quest'ultimo corrisponde evidentemente al corpo enigmatico rappresentato da Caullery e Mesnil e che Cépède interpreta come nucleo della cellula parietale. L'origine di questo corpo, oltre che la sua struttura e il suo comportamento di fronte ai coloranti, ci permettono di escludere questa interpretazione.

La membrana sporale prende origine da una porzione della parte protoplasmatica dello sporoblasto; notiamo ancora che, come potrà agevolmente dimostrare, questa non rappresenta il protoplasma di uno dei gameti, ma la quasi totalità del protoplasma della copula.

La spora è di forma ovale poco allungata, un poco ingrossata nella parte basale che contiene il nucleo, leggermente schiacciata all'estremità opposta, attorno alla quale si nota una lieve sporgenza; essa misura da 10 a 12μ nel suo grande asse e da 8 a 10 nell'asse minore. La sua forma ci permette di individualizzare una specie per la quale proponiamo il nome di *Haplosporidium limnodrili*. Suo ospite abituale è il *Limnodrilus ukedemianus* Clap.

Questi i fatti. Se la loro interpretazione è esatta, come mi permettono di credere le mie molteplici osservazioni, tutte le figure già note trovano, mi sembra, facile spiegazione.

Sopra tutto è importante stabilire che i corpi binucleati non sono ancora sporoblasti ma copule. E questo ci permette forse anche di spiegare la presenza di corpi a 4 nuclei, quali sono rappresentati dagli Autori per *H. scolopli* (fig. 28) e per *H. Marchouxii* (fig. 43). Se le figg. 27 e 42 rappresentano fasi di coniugazione, è ovvio pensare che nelle forme suddette abbia luogo, prima della cariogamia, una divisione riduttiva: qualcosa di simile

a quanto si osserva ad es. in *Plasmodiophora* (Prowazek) in cui ha luogo un'autogamia del tutto simile a quella da me osservata.

Queste divisioni riduttive nei gameti mancherebbero invece in diverse specie, compresa la mia. Come si compiono in questa i processi riduttivi? Quale valore deve attribuirsi al corpo acromatico rigettato dal nucleo della copula?

Un'analogia che colpisce si ha nelle *Monocystis*, nelle quali non è stato osservato nessun fenomeno di vera riduzione cromatica, e si compiono fenomeni simili di epurazione nucleare, con rigetto di una parte del nucleo (*Monocystis ascidiae*) o con l'espulsione di un cariosoma e di un vacuolo (*Monocystis* di *Lumbricus herculeus*).

Altre osservazioni, un più esteso esame dei fatti mi permetteranno, spero, di determinare più esattamente in seguito la portata dei fenomeni da me notati.

Dopo le osservazioni di Cépède è certo giustificato il ravvicinamento di *Anurosporidium Pelseneeri* ai *Cnidosporidii*, assieme all'interessante *Paramixa paradoxa*. Questi *Acnidosporidi* corrispondono alle *Paramixiformes* di Poche (¹).

Quanto agli *Haplosporididae*, il cui limite sarà determinato solo dopo più complete conoscenze, io ritengo debbano per ora considerarsi come un gruppo autonomo che si riattacca da una parte agli Sporozoi per mezzo degli *Acnidosporidii*, dall'altra ai Micetozoi e alle Chytridineae colle Chytridiopsis; per quanto la posizione sistematica di quest'ultime rimanga tuttavia molto incerta. Il collocamento di Chytridiopsis tra gli *Acnidosporidii* (Cépède) determinato dalla probabile presenza di una membrana sporale cellulare segnalata da Léger, diventa assai dubbio dopo le osservazioni di Trégouboff (²) su *Chytridioides schizophilli*, nel quale la presenza di nuclei nella membrana sporale sembra del tutto esclusa.

(¹) Poche F., *Das system der Protozoa*. Arch. f. Protistenk., 30 Bd., Heft. 3 (1913).

(²) Trégouboff [G., *Sur un Chytridiopside nouveau (Chytridioides schizophilli* n. sp.) parasite de l'intestin de *Schizophillum mediterraneum*. Arch. de Zool. expér. gén., tome 52, N. et R., n. 2, pp. 25-31 (1913).

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 21 dicembre 1913.

- AGABITI A. — Tortura sepolcrale. Roma, 1913. 8°.
- ALADAR A. — A Baktériumok Természettudománya. Budapest, 1912. 8°.
- BÉGUINOT A. — La vita delle piante superiori nella laguna di Venezia e nei territori ad essa circostanti. Studio biologico e fitogeografico, con 75 tavole. Venezia, 1913. 8°.
- Coltivazione (La) del frumento in Italia: studi e cenni illustrativi. (Min. di agr., ind. e com.). Roma, 1913. 8°.
- DEHAUT E. G. — Matériaux pour servir à l'histoire zoologique et paléontologique des îles de Corse et de Sardaigne. Fasc. I-IV. Paris, 1911-1912. 4°.
- DEL GUERCIO G. — Generi e specie nuove di Afididi o nuovi per la fauna italiana. (Estr. dal « Redia », vol. IX). Firenze, 1913. 8°.
- DEL GUERCIO G. — Intorno ad alcuni Omotteri cecidogeni dell'Argentina, raccolti da I. S. Tavares. (Estr. dal « Redia », vol. IX). Firenze, 1913. 8°.
- DEL GUERCIO G. — Specie nuove di Afididi per le graminacee in Italia, a confronto con quelle conosciute. (Estr. dal « Redia », vol. IX). Firenze, 1913. 8°.
- DE TONI G. B. — Annotazioni di floristica marina: I-III (R. Comitato talassografico italiano). Venezia, 1913. 8°.
- FUSARI R. — Contributo allo studio dei nervi cutanei e delle terminazioni nervose nella cute e nella mucosa orale dell'« *Ammocoetes branchialis* ». (Estr. dagli « Atti d. R. Accad. d. scienze di Torino », vol. XLII). Torino, 1907. 8°.
- FUSARI R. — Contributo allo studio delle terminazioni nervose nei muscoli striati di « *Ammocoetes branchialis* ». (Estr. dagli « Atti d. R. Accad. d. scienze di Torino », vol. XL). Torino, 1905. 8°.
- FUSARI R. — Su di una anomalia arteriosa della midolla spinale dell'uomo. (Estr. dal « Giornale della R. Accad. di medicina di Torino », 1909). Torino, 1909. in-fol.
- FUSARI R. — Sui rapporti esistenti fra la mestruazione ed il principio della gravidanza nella donna. (Estr. dall'« Archivio per le scienze med. », vol. XXXI). Torino, 1907. 8°.
- FUSARI R. — Sul metodo di Albert Gray per la preparazione del labirinto auditivo membranoso. (Estr. dal « Giorn. della R. Accad. di medicina di Torino », 1911). Torino, 1911. in-fol.
- FUSARI R. — Sul solco orbito-frontale. (Estr. dal « Giornale della R. Accad. di medicina di Torino », 1910). Torino, 1910. 8°.
- FUSARI R. — Sulla terminazione dei nervi nell'apparecchio branchiale e nel velo boccale di « *Ammocoetes branchialis* ». (Estr. dall'« Archivio per le scienze mediche », vol. XXXI). Torino, 1907. 8°.
- GIUFFRIDA-RUGGERI V. — Distribuzione e origine dei gruppi umani dell'Africa nord-orientale. (Con una carta geografica). (Estr. dall'« Archivio per l'antropologia e la etnologia », vol. XLIII). Firenze, 1913. 8°.
- MIRINNY L. — Note sommaire rappelant quelques linéaments essentiels de la théorie des radiations (actinociriose). Paris, 1913. 8°.
- MONFALLET D. — Bactéries ovales et caséose calcique. Santiago du Chili, 1897. 8°.

- MONFALLET D. — La texture du sang des animaux domestiques. Valparaiso, 1913. 8°.
- MONFALLET D. — L'urine anormale des animaux. Valparaiso, 1913. 8°.
- MONFALLET D. — Sur la caséose. Santiago, 1897. 8°.
- MORSELLI E. — L'etnografia nel quadro delle scienze antropologiche. Perugia, 1912. 8°.
- OMODEO A. — La Colonia Eritrea: condizioni e problemi. Fasc. 1° (Società italiana per il progresso delle scienze). Roma, 1913. 8°.
- PEGLION V. — La Colonia Eritrea: condizioni e problemi. Fasc. 1° (Società ital. per il progresso delle scienze). Roma, 1913. 8°.
- PICKERING E. C. — The objective Prism. (From « American Philosophical Society », vol. LI). s. l., 1912. 8°.
- SOYEZ-LE ROY L. (Tib.). — Amour et vaillance. Lille, 1913. 8°.
- STAURENGHI C. — « Funiculus lambdoidalis lateralis » e « fissura lambdoidalis lateralis » degli « equidae ». (Estr. dalle « Memorie della R. Accad. d. scienze di Torino », ser. II, vol. LXIV). Torino, 1912. 8°.
- STEENSTRUP J. — Iapetus Steenstrup i Ungdomsaarene 1813-1845. Kobenhavn, 1913. 8°.
- STEINER SZILÁRD Q. — A Színes fotográfózá. (Népszerű természettudományi könyvtár). Budapest, 1913. 8°.
- TAVANI F. — Principles of a new theory of the series. Essay. Kingsway, W. C., s. d. 8°.
- VALENTI G. — La Colonia Eritrea: condizioni e problemi. Fasc. 1° (Società ital. per il progresso delle scienze). Roma, 1913. 8°.
-

INDICE DEL VOLUME XXII, SERIE 5^a. — RENDICONTI

1913 — 2° SEMESTRE.

INDICE PER AUTORI

A

ACCAME. V. *Rolla*.

ACQUA. « La degenerazione nucleare provocata dall'uranio nella cellula vegetale ». 390.

— « Nuove ricerche sulla diffusione e localizzazione degli ioni nel corpo delle piante. Esperienze con il Cerio ». 516; 594.

AGGAZZOTTI. « La respirazione cutanea in alta montagna ». 85.

ALESSANDRI. « La struttura del 3.nitroso. 2.fenilindolo ». 150; 227.

ALLEN. « Sopra le serie algebriche appartenenti ad una curva algebrica ». 424.

ALLIEVI. « Teoria del Colpo d'ariete ». 546; 659.

ALMANSI. « Sopra le azioni le quali si esercitano fra corpi che si muovono o si deformano entro una massa liquida ». 473; 533.

AMADORI. « Solubilità allo stato solido tra nitrati, solfati e carbonati ad alta temperatura ». 332.

— « Sulla tendenza a combinarsi fra alogenuri e altri sali dello stesso metallo. Fluoruri cloruri e carbonati ». 366.

AMOROSO. « Analogie tra i fenomeni statistico-economici e i fenomeni meccanici ». 552.

ANDREOLI. « Sulle espressioni lineari integro-differenziali ». 409.

B

BAGLIONI. « Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maidica. Utilizzazione delle sostanze azotate nell'uomo ». 466; 608.

— « Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maidica. Valore nutritivo della zeina, gliadina e ovoalbumina nei ratti albini ». 466; 721.

BAGNERA. È eletto Corrispondente. 92. — Ringrazia. 466.

BALBIANO. « Sulla formula strutturale del polimero dell'anidride del glicole del l'anetolo ». 93.

BASSOT. È eletto Socio straniero. 92. — Ringrazia. 466.

BECARELLI. V. *Marino*.

BELLUCCI. « Sulla preparazione del fluomanganito potassico ». 579.

— e CORELLI. « Composti di nichel monovalente ». 445; 485.

— e GRASSI. « Sistema anidride solforosa-canfora ». 676.

BELOCH. « Sulla configurazione delle curve

- situate sopra quadriche, e, in particolare, sulla configurazione delle curve algebriche sghembe col massimo numero di circuiti n. 60; 95.
- BIANCHI. « Sui sistemi congiugati permanenti nelle deformate delle quadriche » n. 3.
- BLASERNA (Presidente). Dà annuncio della morte dei Corrispondenti prof. *Igino Cocchi* e marchese *Giacomo Doria*. 466; del Socio straniero *Edwin Klebs*. 615.
- Annuncia che alla seduta assistono i proff. *Trowbridge* e *F. Millosevich* e saluta gl'intervenuti a nome dell'Accademia. 615.
- Comunica un invito per le onoranze al Socio Senatore *Dalla Vedova* in occasione del suo 80° genetliaco. 615.
- Presenta il vol. IV dell'opera di S. M. il Re « *Corpus Nummorum Italico-rum* » inviata in dono all'Accademia e ne discorre. 467.
- Offre a nome della R. Accademia delle Scienze di Torino il 2° vol. della pubblicazione fatta in onore di Lagrange. 467.
- Presenta un piego suggellato dell'ing. *Conti*. 468.
- Comunica i telegrammi di auguri inviati a S. M. il Re. 468; a S. M. la Regina Madre. 524.
- BODAREU. « La costante dielettrica dell'azoto ad alte pressioni » n. 442; 480.
- BOTTAZZI. « Proprietà colloidali dell'emoglobina » n. 141.
- « Sopra alcune proprietà colloidali della emoglobina. Modificazioni della viscosità e della tensione superficiale di sospensioni di metemoglobina per l'azione di HCl e di NaOH » n. 263.
- e D'AGOSTINO. « Viscosità e tensione superficiale di sospensioni di proteine muscolari, sotto l'influenza di acidi e alcali » n. 183.
- « Proprietà chimiche e chimico-fisiche del succo di muscoli striati e lisci. III. Variazioni di volume in alcuni processi colloidali » n. 307.
- e QUAGLIARIELLO. « Proprietà chimiche e chimico-fisiche del succo di muscoli striati e lisci. Nota II. Contenuto in proteine del succo e rapporti fra granuli (miosina) sospesi, e mioproteina sciolta » n. 52.
- BOVINI. « Intorno alla fototropia degli idrazoni » n. 460.
- V. *Graziani*.
- BRAGGIO. « Sopra un metodo di approssimazione delle radici di un'equazione algebrica » n. 355.
- BRIOSI e FARNETI. « Ancora sulla « moria del castagno (mal dell'inchostro) » in risposta al sig. dott. L. Petri » n. 49.
- BRÜGGER. È eletto Socio straniero. 92.
- Ringrazia. 466.
- BRUSA. V. *Mascarelli*.
- C
- CALCAGNI. « Studi sulla capacità degli ossidrilici alcoolici a formare complessi » n. 157.
- e MAROTTA. « Solfati anidri (CdSO_4 con Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4) » n. 373; 442.
- CATANIA. « Sul concetto di funzione monodroma e su quelli che da essa derivano » n. 478; 546; 639.
- CIAMICIAN e SILBER. « Azioni chimiche della luce » n. 339; 469.
- CISOTTI. « Un teorema generale sul moto incipiente dei sistemi vincolati » n. 358.
- « Efflusso da un recipiente forato sul fondo » n. 415; 473.
- CIUSA e MILANI. « Sulla riduzione delle aldeidi ad α -glicoli » n. 575; 681.
- e TOSCHI. « Sulla trasformazione del dibenzaldifenilidrotetrazone nel deidrobenzaldifenilidrazone e nel benzilosazone » n. 451; 489.
- COCCHI. Annuncio della sua morte. 466.
- COLOMBANO e SANNA. « Ricerche sulla scissione degli aminoacidi racemici per mezzo di acidi attivi » n. 234.
- « Scissione dell' α -alanina negli antipodi ottici per mezzo di acidi attivi » n. 292.
- COLONNETTI. « Sulla teoria dei sistemi reticolari triplamente iperstatici » n. 145.
- COMESSATTI. « Sulle varietà algebriche che posseggono integrali semplici funzionalmente dipendenti » n. 270.

COMESSATTI. « Sopra certe disuguaglianze fra i caratteri d'una varietà algebrica ». 316.

— « Ancora sopra certe disuguaglianze fra i caratteri d'una varietà algebrica ». 361.

COMPAGNO. « Nuovo procedimento per la analisi elettrolitica dei metalli bianchi da cuscinetti ». 221.

CONTARDI. V. *Koerner*.

CONTI. Invia un piego suggellato da conservare negli Archivi accademici. 468.

CORELLI. V. *Bellucci*.

CRUDELI. « Le ipotesi sugli sforzi interni nei mezzi ponderabili isotropi ». 206; 287.

CUCCIA. « Sull'Ematite del Vesuvio ». 466; 587.

CUSMANO. « La struttura del dibromometano e una nuova sintesi della buccocanfora ». 569.

D

D'AGOSTINO. V. *Bottazzi*.

DORIA. Annunzio della sua morte. 466.

DUHEM. « Études sur Léonard de Vinci. Les précurseurs parisiens de Galilée. Lettera al Presidente ». 429.

F

FARNETI. V. *Briosi*.

FAVARO. « Sulle correzioni alle letture dei cerchi fatte col microscopio [correzioni di run] ». 209.

FRANCESCONI e SERNAGIOTTO. « I componenti dell'essenza di Seseli Bocconi ». 116.

FREDHOLM. È eletto Socio straniero. 92.

FUBINI. « Su un teorema relativo agli integrali doppi ». 67.

G

GARBASSO. « Sopra il fenomeno di Stark-Lo Surdo ». 635.

GATEAUX. « Sur la représentation des fonctionnelles continues ». 646.

GIANFRANCESCHI. « La scrittura delle vibrazioni acustiche per mezzo dell'elettrometro bifilare del Wulf ». 216.

— « Misure di deviazioni dei gravi ». 561.

GRANATA. « Cielo di sviluppo di Haplosporidium limnodrili n. sp. ». 734.

GRASSI B. « Nuovi contributi alla metamorfosi dei Murenidi ». 642.

GRASSI. L. V. *Bellucci*.

GRAZIANI e BOVINI. « Contributo allo studio della fototropia ». 32.

GRILL. Invia per esame la sua Memoria: « I minerali dell'isola di Nisiro (Mar Egeo) ». 615.

II

HILL. È eletto Socio straniero. 92.

HURWITZ. È eletto Socio straniero. 92. — Ringrazia. 466.

I

IONA. V. *Rimini*.

K

KLEBS. Annuncio della sua morte. 615.

KOERNER e CONTARDI. « Dinitroderivati delle benzine metadialogenate ». 533; 625.

L

LEVI-CIVITA. « Sulle funzioni che ammettono una formula d'addizione del tipo

$$f(x+y) = \sum_1^n X_i(x) Y_i(y) ». 181.$$

Lo SURDO. « Sul fenomeno analogo a quello di Zeeman nel campo elettrico ». 664.

LOVISATO. « La montmerillonite nelle granuliti di Cala Francese (Isola della Maddalena) ». 593; 670.

M

MAGGI. « Su alcune circostanze attinenti alla presenza di superficie di discon-

tinuità e al passaggio all'infinito nella teoria del campo vettoriale ». 247.

MAMELI. Risposta alla Nota del dott. Petri: « Sul significato patologico dei cordoni endocellulari nei tessuti della vite ». 604.

MANUELLI. « Sul Lapaconone ». 576; 686.

MARCHIAFAVA. Offre due sue pubblicazioni. 467.

MARCOLONGO. « Su alcune questioni relative alle trasformazioni di Lorentz in elettrodinamica ». 349; 402.

MARINO e BECARELLI. « Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi. II. Sui così detti sottocloruri e sottobromuri di bismuto ». 460.

MAROTTA. V. *Calcagni*.

MASCARELLI e BRUSA. « Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente ». 451; 494.

— e NEGRI. « Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente ». 451; 498.

MAZZUCHELLI. « Su l'indice di rifrazione dei miscugli binari. (Replica al sig. Schweser) ». 576; 691.

— e PERRÉ. « Spettri di assorbimento di alcuni sali dell'uranio ». 445.

MIELI. « L'origine della salsedine del mare e Vannoccio Biringuccio ». 68.

MILANI. V. *Ciusa*.

MILLOSEVICH E. (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci: *Bassani, Pirotta, Taramelli, Berlese, Loria, Lustig, Marcolongo, Pascal, Silvestri, Helmer, Hurwitz, Zeeman*; dei signori: *Agamennone, Burali-Forti, Cavazza, Guerrieri, Lazzarino, Lebon, Mannasse, Soler, Zappa, Molinari, Quartieri, Eredia* e del Principe *Alberto di Monaco*. 466; *Fusari e Pickering*, dei sigg. *Aladar, Dehant, Steenstrup* e del prof. *Béguinot*, 616.

— « L'astro Neujmin, detto cometa 1913 c ». 395.

MILLOSEVICH F. È eletto Corrispondente. 92. — Ringrazia. 466.

— « Clinozoisite di Campo a' Peri (Elba) ». 544.

MINGANTI. V. *Padoa*.

MOLINARI. « Sul teorema di Hadamard ». 11.

MONTI. « Nevosità relativa e frequenza relativa della neve nelle Alpi settentrionali ». 568; 666.

N

NASINI. « Potere rifrangente dell'acenoftene e delle idronaftaline ». 402.

— « Pressione osmotica ». 402.

— « Per la storia della spettrochimica. I concetti di I. H. Gladstone sul valore più elevato della rifrazione atomica del carbonio ». 402.

NEGRI. V. *Mascarelli*.

O

OCCHIALINI. « La costante dielettrica dell'idrogeno ad alte pressioni ». 442; 482.

OLIVARI. « Sulle proprietà dell'iodio come solvente crioscopico ». 575; 697.

ORLANDO. « Sulla permutabilità di due segni di limite ». 415.

P

PADOA e FORESTI. « I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche ». 505; 576.

— e MINGANTI. « Velocità di reazione nelle trasformazioni fototropiche ». 451; 500.

PAOLINI. « Sulla formula del cloridrato di apomorfina ». 121.

PÉRÈS. « Sur les fonctions permutables analytiques ». 558; 649.

PETRI. « Sul significato patologico dei cordoni endocellulari nei tessuti della vite ». 174.

— « Sulla produzione sperimentale d'iperplasie nelle piante ». 466; 509.

PICONE. « Teoremi di unicITÀ nei problemi dei valori al contorno per le equazioni ellittiche e paraboliche ». 275.

— « Sul teorema d'esistenza in un problema dei valori al contorno per le equazioni del tipo parabolico ». 321.

- PINCHERLE. « Un'applicazione della convergenza in media ». 397.
- PIUTTI. « Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla ». 192.
- PLANCHER e RAVENNA. « Sulle basi che si formano per la alchilazione dei pirroli ». 703.
- e ZAMBONINI. « Id. id. ». 708.
- — « Azione del cloroformio sul tetrametilpirrolo ». 712.
- PLATE. « Ricerche sui fenomeni d'imbibizione dei semi di *Avena sativa* ». 133.
- « Ricerche sull'azione di nitrati isolati sul periodo germinativo dell'*Avena sativa* ». 516; 598; 728.
- PRATOLONGO. « La cianamide quale solvente crioscopico ». 575; 716.

Q

- QUAGLIARIELLO. V. *Bottazzi*.

R

- RAVENNA. V. *Plancher*.
- RICCÒ. « Statistica delle protuberanze del sole negli ultimi cicli osservati della sua attività ». 299.
- « Distribuzione delle protuberanze sulla superficie del sole ». 397; 525.
- RIGHI. « Nuove esperienze sull'anodo virtuale nei tubi a raggi magnetici ». 256.
- RIMINI e IONA. « Nuovi derivati dell'artemisina e della santonina ». 28.
- — « Azione degli alogeni sull'artemisina ». 71.
- RIVERA. « Primo contributo allo studio della recettività della quercia per l'oidio ». 168.
- ROLLA. « Sul limite di visibilità dei precipitati ». 104.
- e ACCAME. « Sul calore specifico dei sali idrati ». 109.
- ROSATI A. « Comunicazione preliminare di uno studio cristallografico della Maucherite e della Placodina ». 243.
- ROSATI C. « Sulle corrispondenze algebriche fra i punti di una curva algebrica ». 385; 431.
- ROSSI. V. *Scagliarini*.

S

- SANDONNINI. « Sistemi binari del cloruro talloso coi cloruri di alcuni metalli bivalenti ». 20.
- e SCARPA. « Sistemi binari del cloruro manganoso coi cloruri di alcuni metalli alcalini ». 163.
- — « Sulla tendenza degli alogenuri alcalini a combinarsi cogli alogenuri di argento ». 517.
- SANNA. V. *Colombano*.
- SANNINO e TOSATTI. « Primi risultati della concimazione delle viti con solfato di manganese ». 237.
- SCAGLIARINI e ROSSI. « Su alcuni palladonitriti di metalli bivalenti fissati per mezzo di basi organiche ». 451; 506.
- SCARPA. « Sali doppi tra alogenuri e nitrato di argento ». 452.
- V. *Sandonnini*.
- SCIOLETTE. « Sulle condizioni che definiscono assiomaticamente l'integrale ». 424; 558.
- SEGALE. « Ricerche termocalorimetriche negli ultimi periodi di vita ». 76.
- SERNAGIOTTO. V. *Francesconi*.
- SILBER. V. *Ciamician*.
- SILLA. « Sui sistemi di equazioni integrali di prima specie ». 13.
- « Sull'equilibrio dei corpi elastici isotropi ». 282.
- SILVESTRI. « Notizia preliminare di un *Tetrastichus* (Imenottero Calcidide) parassita di specie di *Ceratitis* e *Dacus* nell'Africa occidentale ». 205.
- STARCKEL. « Sulla equazione funzionale $f(x+y) = \sum_{i=1}^n X_i(x) Y_i(y)$ [Estratto di una lettera al prof. T. Levi-Civita] ». 392.

T

- TIERI. « Telefono fondato sulla magnetizzazione ». 484.
- TORELLI. « Sulla varietà di Jacobi ». 98; 437.
- TOSATTI. V. *Sannino*.
- TOSCHI. V. *Ciusa*.

V

VACCA. « Su alcuni teoremi di geometria piana analoghi a quelli di Max Dehn nella geometria solida ». 417.

VALORI. « Sopra alcuni nuovi derivati dell'azossibenzolo ». 125.

VANZETTI. « Sul calore di formazione di composti organici d'addizione. II. Racemati (Tartrato dimetilico) ». 328.
III. « Racemati (canfore e canforosime) ». 379.

VECCHI. « Un nuovo aspetto dato al teorema di Goldbach ». 654.

VECCHIOTTI. « Ricerche negli idrazoni ». 75.

VENEZIANI. « Scissione della decaidrolina nei due antipodi ottici ». 155.

VISENTINI. « Ricerche morfologiche, culturali e biologiche sulla Leishmania della leishmaniosi spontanea del cane. 582.

— Fa omaggio di una sua opera, e di una pubblicazione del prof. *Lebon* di cui discorre. 467.

VOLTERRA. « Sopra equazioni integro-differenziali aventi i limiti costanti ». 43.

Z

ZAMBONINI. V. *Plancher*.

INDICE PER MATERIE

A

- ASTRONOMIA. « L'astro Neujmin, detto cometa 1913 c n. *E. Millosevich*. 395.
- « Statistica delle protuberanze del sole negli ultimi cicli osservati della sua attività n. *A. Riccò*. 299.
- « Distribuzione delle protuberanze sulla superficie del sole n. *Id.* 397; 525.
- ASTRONOMIA PRATICA. « Sulle correzioni alle letture dei cerchi fatti col microscopio micrometrico [correzioni di run] n. *G. A. Favaro*. 209.

B

- BIOLOGIA. « Ricerche termometriche sugli ultimi periodi di vita n. *M. Segale*. 76.
- Bollettino bibliografico. 617.

C

- CHIMICA. « La struttura del 3. nitroso. 2. fenilindolo n. *L. Alessandri*. 150; 227.
- « Solubilità allo stato solido tra nitrati, solfati e carbonati ad alta temperatura n. *M. Amadori*. 332.
- « Sulla tendenza a combinarsi fra alogenuri e altri sali dello stesso metallo. Fluoruri, cloruri e carbonati n. *Id.* 366.
- « Sulla formula strutturale del polimero dell'anidride del glicole dell'antetolo n. *L. Balbiano*. 93.
- « Sulla preparazione del fluomanganito potassico n. *I. Bellucci*. 579.
- « Composti del nichel monovalente n. *Id.* e *R. Corelli*. 445; 485.

- CHIMICA. « Sistema anidride solforosa-canfora n. *Id.* e *L. Grassi*. 676.
- « Intorno alla fototropia degli idrazoni n. *F. Bovini*. 460.
- « Studi sulla capacità degli ossidrili alcoolici a formare complessi n. *G. Calcagni*. 157.
- « Solfati anidri (CdSO_4 con Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4) n. *Id.* e *D. Marotta*. 373; 442.
- « Azioni chimiche della luce n. *G. Ciamician* e *P. Silber*. 339; 469.
- « Sulla riduzione delle aldeidi ad α -glicoli n. *R. Ciusa* e *A. Milani*. 575; 681.
- « Sulla trasformazione del dibenzalidifenilidrotetrazone nel deidrobenzalfenilidrazone e nel benzilosazone n. *Id.* e *B. Toschi*. 451; 489.
- « Ricerche sulla scissione degli aminoacidi attivi n. *A. Colombano* e *G. Sanna*. 234.
- « Scissione dell' α -alamina negli antipodi ottici per mezzo di acidi attivi n. *Id.* 292.
- « Nuovo provvedimento per l'analisi elettrolitica dei metalli bianchi da cuscinetti n. *I. Compagno*. 221.
- « La struttura del dibromomentone e una nuova sintesi della buccocanfora n. *G. Cusmano*. 569.
- « I componenti dell'essenza di Seseli Bocconi n. *L. Francesconi* ed *E. Ser-naggiotto*. 116.
- « Contributo allo studio della fototropia n. *F. Graziani* e *F. Bovini*. 32.
- « Dinitroderivati delle benzine metadiagenate n. *G. Koerner* e *Contardi*. 533; 625.
- « Sul Lapaconone n. *C. Manuelli*. 576; 686.

CHIMICA. « Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi. II. Sui così detti sottocloruri e sottobromuri di bismuto ». *L. Marino e R. Becarelli*. 460.

- « Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente ». *L. Mascagelli e G. Brusa*. 451; 494.
- « Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente ». *Id. e M. Negri*. 451; 498.
- « Sulle proprietà dell'iodio come solvente crioscopico ». *F. Olivari*. 575; 697.
- « Sulla formula del cloridrato di apomorfina ». *V. Paolini*. 121.
- « Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla ». *A. Piutti*. 192.
- « Sulle basi che si formano per la alchilazione dei pirroli ». *G. Plancher e C. Ravenna*. 708; *Id. e T. Zambonini*. 708.
- « Azione del cloroformio sul tetrametilpirrolo ». *Id. e T. Zambonini*. 712.
- « Nuovi derivati dell'artemisia e della santonina ». *E. Rimini e T. Iona*. 28.
- « Azione degli alogeni sull'artemisia ». *Id. Id.* 71.
- « Sistemi binari del cloruro talloso coi cloruri di alcuni metalli bivalenti ». *C. Sandonnini*. 20.
- « Sistemi binari del cloruro manganoso coi cloruri di alcuni metalli alcalini ». *Id. e G. Scarpa*. 163.
- « Sulla tendenza degli alogenuri alcalini a combinarsi cogli alogenuri di argento ». *Id. Id.* 517.
- « Su alcuni palladonitriti di metalli bivalenti fissati per mezzo di basi organiche ». *C. Scagliarini e G. B. Rossi*. 451; 506.
- « Sali doppi tra alogenuri e nitrato di argento ». *G. Scarpa*. 452.
- « Sopra alcuni nuovi derivati dell'azosibenzolo ». *B. Valori*. 125.
- « Ricerche sugli idrazoni ». *L. Vecchiotti*. 75.
- « Scissione della decaidrochinolina nei due antipodi ottici ». *B. Veneziani*. 155.

CHIMICA AGRARIA. « Primi risultati della concimazione delle viti con solfato di manganese ». *F. A. Sannino e A. Tosatti*. 237.

CHIMICA FISICA. « Proprietà colloidali dell'emoglobina ». *F. Bottazzi*. 141.

- « Sopra alcune proprietà colloidali della emoglobina. Modificazioni della viscosità e della tensione superficiale di sospensioni di metemoglobina per la azione di HCl e di NaOH ». *Id.* 263.
- « Viscosità e tensione superficiale di sospensioni e soluzioni di proteine muscolari, sotto l'influenza di acidi e di alcali ». *Id. ed E. d'Agostino*. 183.
- « Proprietà chimiche e chimico-fisiche del succo di muscoli striati e lisci. III. Variazioni di volume in alcuni processi colloidali ». *Id. Id.* 307.
- « Proprietà chimiche e chimico-fisiche del succo di muscoli striati e lisci. Nota II. Contenuto, in proteine, del succo e rapporti fra granuli (miosina) sospesi e mioproteina sciolta ». *Id. e G. Quagliariello*. 52.
- « Su l'indice di rifrazione dei miscugli binari (Replica al sig. Schweser) ». *A. Mazzucchelli*. 576; 691.
- « Spettri di assorbimento di alcuni sali dell'uranio ». *Id. e U. Perret*. 445.
- « Potere rifrangente dell'acenoftene e delle idronaftaline ». *R. Nasini*. 402.
- « Pressione osmotica ». *Id.* 402.
- « Per la storia della spettrochimica. I concetti di J. H. Gladstone pel valore più elevato della rifrazione atomica del carbonio ». *Id.* 402.
- « I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche ». *M. Padua e B. Foresti*. 505; 576.
- « Velocità di reazione nelle trasformazioni fototropiche ». *Id. e T. Minganti*. 451; 500.
- « La cianamide quale solvente crioscopico ». *M. Pratolongo*. 575; 716.
- « Sul limite di visibilità dei precipitati ». *L. Rolla*. 104.
- « Sul calore specifico dei sali idrati ». *Id. e L. Accame*. 109.
- « Sul calore di formazione di composti

organici d'addizione. II. Racemati (tartrato dimetilico). III. Racemati (canfore e canforossime) ». *B. L. Vanzetti*. 328; 379.

CRISTALLOGRAFIA. « Sull'Ematite del Vesuvio ». *L. Cuccia*. 466; 587.

— « Comunicazione preliminare di uno studio cristallografico della Maucherite e della Placodina ». *A. Rosati*. 243.

E

ECONOMIA MATEMATICA. « Analogie tra i fenomeni statico-economici e i fenomeni meccanici ». *L. Amoroso*. 552.
Elezioni di Soci. 92.

F

FISICA. « La costante dielettrica dell'azoto ad alte pressioni ». *E. Bodareu*. 442; 480.

— « Sopra il fenomeno di Stark-Lo Surdo ». *A. Garbasso*. 635.

— « La scrittura delle vibrazioni acustiche per mezzo dell'elettrometro bifilare del Wulf ». *G. Gianfranceschi*. 216.

— « Misure di deviazione dei gravi ». *Id.* 561.

— « Sul fenomeno analogo a quello di Zeeman nel campo elettrico ». *A. Lo Surdo*. 664.

— « La costante dielettrica dell'idrogeno ad alte pressioni ». *A. Occhialini*. 442; 482.

— « Nuove esperienze sull'anodo virtuale nei tubi a raggi magnetici ». *A. Righi*. 256.

— Telefono fondato sulla magnetostri-
zione ». *L. Tieri*. 484.

FISICA MATEMATICA. « Su alcune questioni relative alle trasformazioni di Lorentz in elettrodinamica ». *R. Marcolongo*. 349; 402.

FISIOLOGIA. « La respirazione cutanea in alta montagna ». *A. Aggazzotti*. 85.

— « Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maidica. Utilizzazione delle sostanze azotate nell'uomo ». *S. Baglioni*. 466; 608.

— « Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maidica. Valore nutritivo della

zeina, gliadina e ovoalbuminanei ratti albi ». *Id.* 466; 721.

FISIOLOGIA VEGETALE. « La degenerazione nucleare provocata dall'uranio nella cellula vegetale ». *C. Acqua*. 390.

— « Nuove ricerche sulla diffusione e localizzazione degli ioni nel corpo delle piante. Esperienze con il cerio ». *Id.* 516; 594.

— « Ricerche sui fenomeni d'imbibizione dei semi di Avena sativa ». *F. Plate*. 133.

— « Ricerche sull'azione di nitrati isolati sul periodo germinativo dell'Avena sativa ». *Id.* 516; 598; 728.

G

GEOMETRIA. « Su alcuni teoremi di geometria piana, analoghi a quelli di Max Dehn nella geometria solida ». *G. Vacca*. 417.

M

MATEMATICA. « Sopra le serie algebriche appartenenti ad una curva algebrica ». *E. S. Allen*. 424.

— « Teoria del Colpo d'ariete ». *L. Alievi*. 546; 659.

— « Sulle espressioni lineari integro-differenziali ». *G. Andreoli*. 409.

— « Sulla configurazione delle curve situate sopra quadriche, e, in particolare, sulla configurazione delle curve algebriche sghembe col massimo numero di circuiti ». *M. Beloch*. 60; 95.

— « Sui sistemi coniugati permanenti nelle deformate delle quadriche ». *L. Bianchi*. 3.

— « Sopra un metodo di approssimazione delle radici di un'equazione algebrica ». *M. Braggio*. 355.

— « Sul concetto di funzione monodroma e su quelli che da essa derivano ». *S. Catania*. 478; 546; 639.

— « Sulle varietà algebriche che posseggono integrali semplici, funzionalmente dipendenti ». *A. Comessatti*. 270.

— « Sopra certe disuguaglianze fra i caratteri d'una varietà algebrica ». *Id.* 316.

MATEMATICA. « Ancora sopra certe disuguaglianze fra i caratteri d'una varietà algebrica ». *Id.* 361.

— « Su un teorema relativo agli integrali doppi » *G. Fubini.* 67.

— « Sur la représentation des fonctionnelles continues ». *R. Gateaux.* 646.

— « Sulle funzioni che ammettono una formula d'addizione del tipo $f(x+y) =$

$$= \sum_{i=1}^m X_i(x) Y_i(y) \text{ ». } T. \text{ Levi-Civita. } 181.$$

— « Su alcune circostanze attinenti alla presenza di superficie di discontinuità e al passaggio all'infinito, nella teoria del campo vettoriale ». *G. A. Maggi.* 247.

— « Sul teorema di Hadamard ». *A. M. Molinari.* 11.

— « Sulla permutabilità di due segni di limite ». *L. Orlando.* 415.

— « Sur les fonctions permutables analytiques ». *J. Pérès.* 558; 649.

— « Teoremi di unicITÀ nei problemi dei valori al contorno per le equazioni ellittiche e paraboliche ». *M. Picone.* 275.

— « Sul teorema d'esistenza in un problema dei valori al contorno per le equazioni del tipo parabolico ». *Id. id.* 321.

— « Un'applicazione della convergenza in media ». *S. Pincherle.* 397.

— « Sulle corrispondenze algebriche fra i punti di una curva algebrica ». *C. Rosati.* 385; 431.

— « Sulle condizioni che definiscono assiomaticamente l'integrale ». *E. Sciolette.* 424; 558.

— « Sulla equazione funzionale $f(x+y) =$

$$= \sum_{i=1}^n X_i(x) Y_i(y) \text{ [Estratto di una}$$

lettera del prof. *P. Stäckel* al prof. *T. Levi-Civita*] ». 392.

— « Sui sistemi di equazioni integrali di prima specie ». *L. Silla.* 18.

— « Sulla varietà di Jacobi ». *R. Torelli.* 98; 437.

— « Un nuovo aspetto dato al teorema di Goldbach ». *M. Vecchi.* 654. ¶

MATEMATICA. « Sopra equazioni integro-differenziali aventi i limiti costanti ». *V. Volterra.* 43.

MECCANICA. « Sopra le azioni le quali si esercitano fra corpi che si muovono o si deformano entro una massa liquida ». *E. Almansi.* 473; 533.

— « Un teorema generale sul moto incipiente dei sistemi vincolati ». *U. Ciotti.* 358.

— « Efflusso da un recipiente forato sul fondo ». *Id.* 415; 473.

— « Sulla teoria dei sistemi reticolati, triplamente iperstatici ». *G. Colonnetti.* 145.

— « Le ipotesi sugli sforzi interni nei mezzi, ponderabili, isotropi ». *U. Crudele.* 206; 287.

— Sull'equilibrio dei corpi elastici isotropi ». *L. Silla.* 282.

METEOROLOGIA. « Nevosità relativa e frequenza relativa della neve nelle Alpi settentrionali ». *V. Monti.* 568; 666.

MINERALOGIA. « La montmerillonite nelle granuliti di Cala francese (isola della Maddalena) ». *D. Lovisato.* 593; 670.

— « Clinozoisite di Campo a' Peri (Elba) ». *F. Millosevich.* 544.

N

Necrologie e Commemorazioni. Annuncio della morte dei Corrispondenti *Cocchi* e *Doria.* 466; del Socio straniero *Klebs.* 615.

P

PATOLOGIA. « Ricerche morfologiche, culturali e biologiche sulla leishmania della leishmaniosi spontanea del cane ». *A. Visentini.* 582.

PATOLOGIA VEGETALE. « Ancora sulla « moria del castagno (mal dell'inchiestro), in risposta al sig. dott. *L. Petri.* ». *G. Briosi* e *R. Farneti.* 49.

— « Risposta alla Nota del dott. *Petri:* « Sul significato patologico dei cordoni endo-cellulari nei tessuti della vite ». *E. Mameli.* 604.

PATOLOGIA VEGETALE. « Sul significato patologico dei cordoni endo-cellulari nei tessuti della vite ». *L. Petri*. 174.

— « Sulla produzione sperimentale d'iperplasie nelle piante ». *Id.* 466; 509.

— « Primo contributo allo studio della recettività della quercia per l'oidio ». *V. Rivera*. 168.

S

STORIA DELLA SCIENZA. « Études sur Léonard de Vinci. Les précurseurs de Galilée ». *P. Duhem*. 429.

STORIA DELLA SCIENZA. « L'origine della salsedine del mare, e Vannoccio Biringuccio ». *A. Mieli*. 68.

Z

ZOOLOGIA. « Cielo di sviluppo di Haplosporidium limnodrili ». *L. Granata*. 734.

— « Nuovi contributi alla metamorfosi dei Murenidi ». *B. Grassi*. 642.

ZOOLOGIA AGRARIA. « Notizia preliminare di un Tetrastichus (Imenottero Calcidide) parassita di specie di Ceratitis e Dacus nell'Africa occidentale ». *F. Silvestri* 205.

ERRATA-CORRIGE

RENDICONTI — 1° sem. 1913.

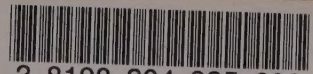
A pag. 681, linee 4, 7, 9, 12, 14, invece di α , di 2α , di $m\alpha$, di $p\alpha$; si legga:
 $1 + \alpha$, $1 + 2\alpha$, $1 + m\alpha$, $1 + p\alpha$.

» » linea 11, invece di $TT_{(m-1)\alpha}$ si legga: $TT_{\alpha} \dots T'_{(m-1)\alpha}$.

RENDICONTI — 2° sem. 1913.

Nella Nota del prof. *U. Cisotti* « Un teorema generale sul moto incipiente dei sistemi vincolati » [Questi Rend. Vol. XXII, fasc. 8°, pag. 358-360], a pag. 359 vanno soppressi i due primi periodi, e al secondo capoverso va sostituito il seguente periodo:

È ragionevole invocare tanto per le reazioni E_i'' , quanto per le reazioni R_i'' separatamente, il principio dei lavori virtuali ⁽¹⁾.



3 8198 304 935 693

UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

